

SÉRIE : B

N° D'ORDRE : 43

N° DE SÉRIE : 39

THESE

présentée devant

L'UNIVERSITÉ DE RENNES

U. E. R. Structure et propriétés de la matière

pour obtenir

Le Grade de Docteur-Ingénieur

par

Daniel LEGUERN

Action des dérivés du phosphore trivalent sur quelques composés
présentant un ou deux halogènes positifs. Étude comparée des
triphenyl-phosphine, arsine, stibine et bismuthine.

Soutenue le 12 juillet 1974 devant la Commission d'Examen

MM. M. KERFANTO

B. CASTRO

A. FOUCAUD

G. MOREL

Président

Examineurs

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553611_0003

SÉRIE : B

N° D'ORDRE : 43

N° DE SÉRIE : 39

THESE

présentée devant

L'UNIVERSITÉ DE RENNES

U. E. R. Structure et propriétés de la matière

pour obtenir

Le Grade de Docteur-Ingénieur

par

Daniel LEGUERN

Action des dérivés du phosphore trivalent sur quelques composés
présentant un ou deux halogènes positifs. Étude comparée des
triphenyl-phosphine, arsine, stibine et bismuthine.

Soutenue le 12 juillet 1974 devant la Commission d'Examen

MM. M. KERFANTO

Président

B. CASTRO

A. FOUCAUD

G. MOREL

Examineurs



UNIVERSITE DE RENNES

.....

U.E.R. SCIENCES ET PHILOSOPHIE

.....

Doyens Honoraires

M. MILON Y.
M. TREHIN R.
M. SCHMITT M.
M. LE MOAL H.
M. MARTIN Y.
M. BOCLE J.

Professeurs Honoraires

M. FREYMANN R.
M. HAGENE P.
M. ROHMER R.
M. TREHIN R.
M. SALMON - LEGAGNEUR F.
M. des ABBAYES H.
M. MILON Y.

Maîtres de Conférences Honoraires

M. GRILLET L.
M. LECRECQ A.

Mathématiques

Professeurs

M. GUERINDON Jean
M. METIVIER Michel
M. GIORGIUTTI Italo
M. TOUGERON Jean-Claude
M. MIGNOT Alain
M. HOUDEBINE Jean
M. KEANE Michaël
M. BOULAYE Guy

Maîtres de Conférences & Chargés de Cours

M. BERTHELOT Pierre
M. BREEN Lawrence
M. CAMUS Jacques
M. CONZE Pierre
M. FERRAND Daniel
M. GUIVARC'H Yves
M. LE GOUPIL Jean
M. LERMAN Israël
M. NEDELEC Jean-Claude
M. TRILLING Laurent
M. VERJUS Jean-Pierre

Physique

M. VACHER Michel
M. VIGNERON Léopold
M. LE BOT Jean
Mme ROBIN née SALOMOND
M. ROBIN Stéphane
M. LE MONTAGNER Serge
M. MEVEL Jean-Yves
M. MEINNEL Jean
M. REGENSTREIF Edouard
M. BRUN Pierre
M. LE ROUX Emile
M. DUBOST Gérard
M. ARQUES Pierre-Yves
M. HAEUSLER Claude
M. NUSIMOVICI Michel

M. GUIDINI J.
M. DECAMPS E.A.

Professeurs

Maîtres de Conférences & Chargés de Cours

Chimie

M. VENE Jean
M. LE MOAL Henri
M. LEVAS E.
M. PELTIER Daniel
M. PRIGENT J.
M. FOUCAUD André
M. LANG Jean
M. CARRIE R.
M. GUERILLOT Claude-Roger
M. KERFANTO Michel (E.N.S.C.R.)
M. DABARD René
M. GRANDJEAN Daniel
M. LUCAS Jacques
M. MARTIN Guy

M. TALLEC André

Chimie Biologique

M. JOUAN Pierre
M. DUVAL Jacques

Géologie

M. COGNE Jean
Mlle DURAND Suzanne
M. BOILLLOT Gilbert

M. HAMEURT Jean-Marie
M. LARDEUX Hubert

Zoologie

M. RICHARD Gaston
M. MAILLET Pierre
M. RAZET Pierre
M. FOLLIOU Roger
M. ALLEGRET Paul
M. MANIEY Jacques
M. JOLY Jean-Marie
M. LEFEUVRE J.C.

M. CALLEC Jean-Jacques

Botanique

M. VILLERET Serge
M. CLAUSTRES Georges
Mlle GOAS Gabrielle
Mlle GOAS Marie
Mme LEMOINE Cécile

M. TOUFFET Jean

Philosophie

M. ORTIGUES Edmond

M. JACQUES Francis
M. BEYSSADE Jean-Marie

A MON MAITRE

Monsieur le Professeur A. FOUCAUD

Hommage de ma profonde gratitude

A MA FEMME

A MON FILS

A MES PARENTS

AVANT-PROPOS

Ce travail a été réalisé sous la direction de Monsieur le Professeur FOUCAUD, au Laboratoire du Groupe de Recherches de Physicochimie Structurale de la Faculté des Sciences de Rennes.

Que Monsieur le Professeur FOUCAUD veuille bien trouver ici l'expression de ma plus vive reconnaissance pour la bienveillante sollicitude dont il a fait preuve à mon égard tout au long de ce travail, et pour les précieuses connaissances qu'il a su m'apporter.

Monsieur le Professeur KERFANTO, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, a bien voulu accepter la présidence de la Commission d'examen. Je lui suis particulièrement reconnaissant de l'honneur qu'il me fait.

Monsieur le Professeur CASTRO, de la Faculté des Sciences de Nancy, s'est intéressé à ce travail, et a accepté de faire partie du Jury. Je tiens ici à l'en remercier vivement.

Monsieur MOREL, Chargé de Recherches au CNRS, a bien voulu, avec une gentillesse et un enthousiasme constants, apporter sa précieuse collaboration à la réalisation de ce travail. Je lui exprime toute ma gratitude.

J'adresse mes remerciements chaleureux à tout le personnel du Laboratoire, qui directement ou indirectement, a contribué à la réalisation de ce travail.

J'adresse enfin une pensée amicale à tous les membres du laboratoire, qui par leur accueil et leur gentillesse, ont su rendre mon séjour parmi eux agréable et enrichissant.

"Une thèse bien faite vaut mieux
qu'une thèse bien pleine"

Montaigne

P. c. c. L. D.

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	1
-------------------	---

PREMIERE PARTIE

Action de la triphénylphosphine et du diphénylphosphinite de méthyle sur les α -bromo α -nitroesters 8.

1°) PRELIMINAIRES.....	5
2°) ACTION DE $P\emptyset_3$	8
3°) ACTION DE $\emptyset_2POMe$ ET DE $P(OMe)_3$	11
PARTIE EXPERIMENTALE.....	13
- Préparation des α -bromo α -nitroesters <u>8</u>	14
- α -oximinoesters <u>13</u>	16
- Sels de phosphonium <u>10</u>	17
- Iminophosphoranes <u>11</u>	18
- Phosphinates <u>15</u> et phosphates <u>17</u>	19

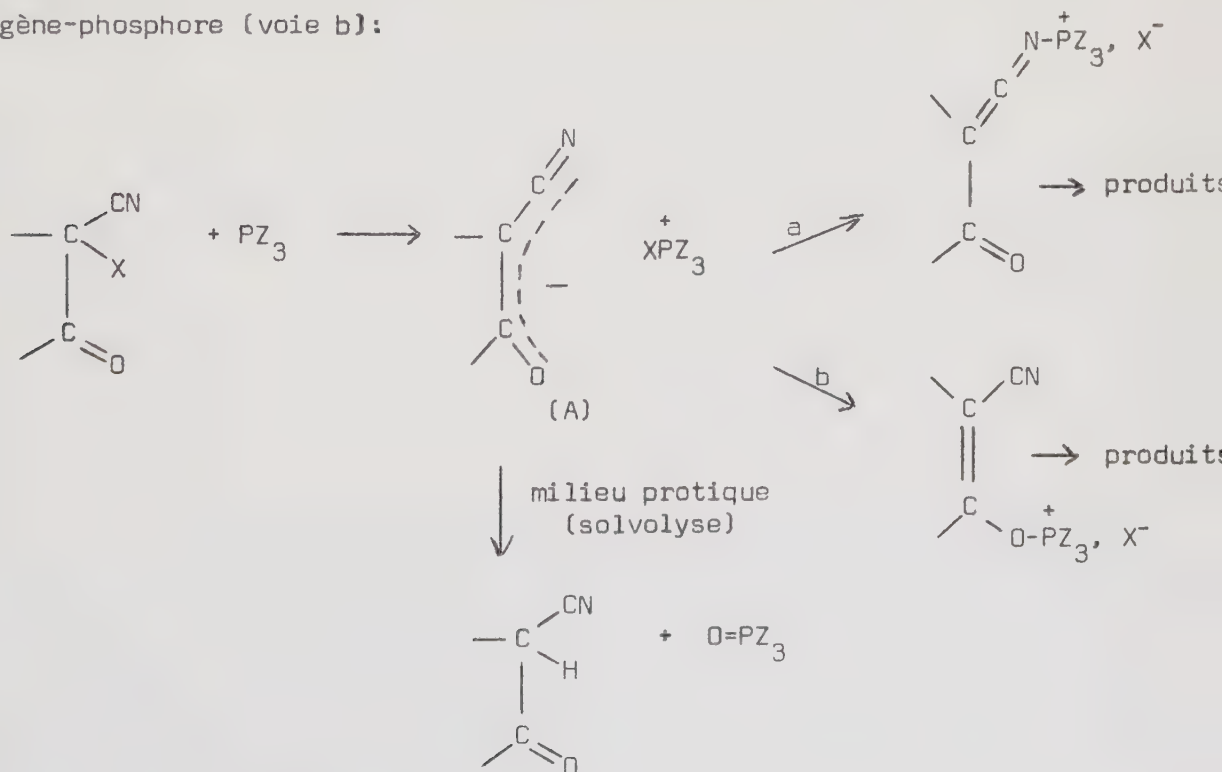
DEUXIEME PARTIE

Action des dérivés du phosphore, de l'arsenic, de l'antimoine et du bismuth trivalents sur les α -cyano α , N-dichlorosuccinimides 9.

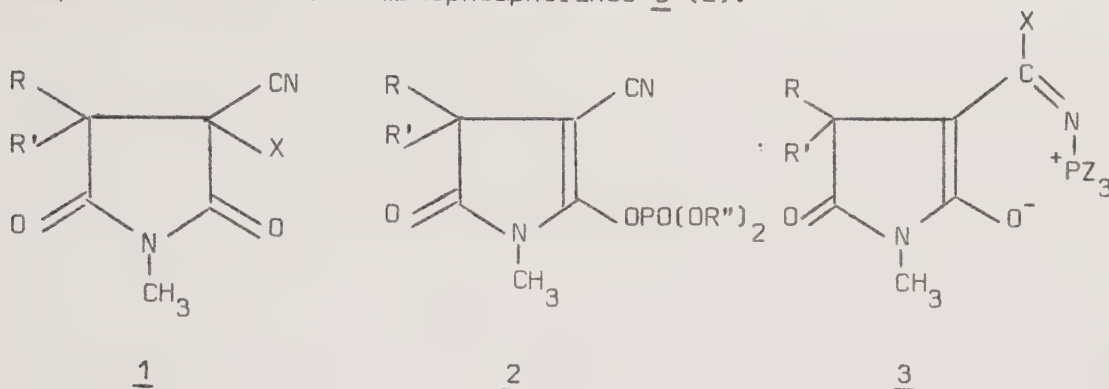
PRELIMINAIRES.....	21
1°) ACTION DU PHOSPHITE DE TRIMETHYLE SUR LES IMIDES <u>9</u>	23
2°) ACTION DE LA TRIPHENYLPHOSPHINE.....	25
3°) ACTION DE LA TRIPHENYLSTIBINE.....	33
4°) ACTION DE LA TRIPHENYLARSINE.....	36
5°) ACTION DE LA TRISDIMETHYL AMINOPHOSPHINE, de la TRITOLYLPHOSPHINE.....	36 39
6°) ACTION DU PHOSPHITE DE TRIPHENYLE.....	45
7°) ACTION DE LA TRIPHENYLBISMUTHINE.....	48
8°) REDUCTION, PAR $P\bar{O}_3$ et $Sb\bar{O}_3$, DE L'IMINOPYRROLIDINO- NE <u>46</u>	49
 PARTIE EXPERIMENTALE.....	 52
- Synthèse des composés dichlorés <u>9</u> et <u>46</u>	53
- Phosphoramides <u>18</u> et <u>19</u>	54
- Synthèse des bétaines.....	55
- Spectres de masse des bétaines.....	57
- Acylaminophosphoranes.....	62
- Imides <u>25</u>	63
- Hydrolyse des bétaines.....	63
- Phosphoranes <u>48</u> et <u>49</u>	64
- Synthèse de <u>37</u>	66
- Sels de phosphonium <u>43</u> et <u>44</u>	67
 CONCLUSION.....	 68
BIBLIOGRAPHIE.....	69

INTRODUCTION

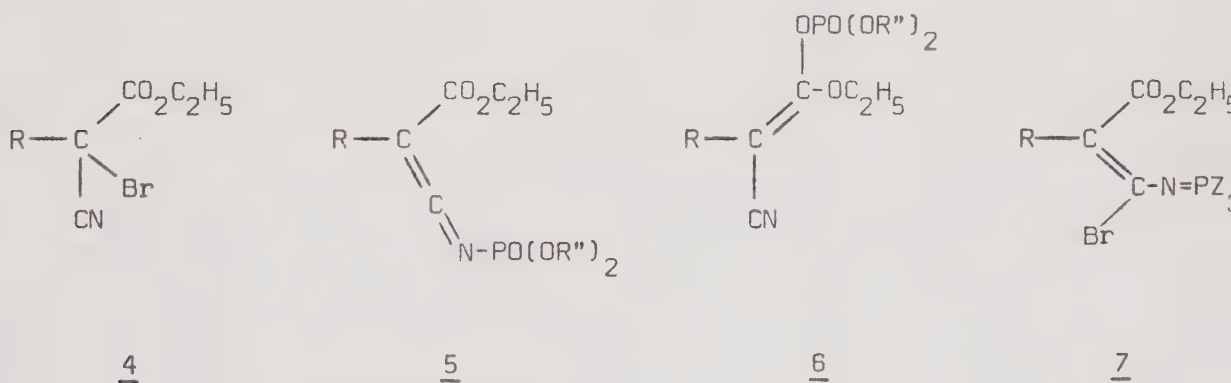
L'action des dérivés du phosphore trivalent sur les composés α -cyano ou α -halocarbonylés a fait l'objet de nombreux travaux au laboratoire. Il a été montré que la réaction débute par l'attaque de l'atome de phosphore sur l'halogène positif, la paire d'ions A obtenue pouvant ensuite évoluer de différentes façons suivant les conditions opératoires et la nature des divers substituants. En milieu aprotique, le réarrangement de A s'effectue par la formation soit d'une liaison azote-phosphore (voie a), soit d'une liaison oxygène-phosphore (voie b):



C'est ainsi que l'action des phosphites $P(OR'')_3$ sur les imides 1 conduit rapidement aux phosphates d'énol 2 (1). Dans les mêmes conditions, les phosphines donnent les iminophosphoranes 3 (2).



Avec les α -cyano α -bromoesters 4, le réarrangement de la paire d'ions intermédiaire A s'effectue préférentiellement selon la voie a : les céténimines N-phosphorylés 5 sont formés de façon prédominante à partir des phosphites, les phosphates 6 n'étant obtenus qu'en faible quantité (3,4). Les phosphines (5) et le phosphite de triphényle (6) transforment les esters 4 en phosphoranes 7.

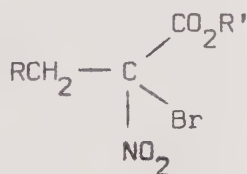


L'ensemble de ces orientations a été rationalisé en effectuant le calcul des charges nettes et des coefficients des orbitales frontières des différents atomes de l'anion mésomère de A, ce qui permet de distinguer un site dur (l'oxygène) et un site mou (l'azote) (7). Il a été calculé par ailleurs que les cations halophosphonium qui dérivent des phosphines sont plus mous que ceux qui dérivent des phosphites (7).

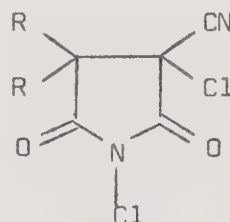
Il nous a semblé intéressant d'examiner les modifications entraînées dans ces réactions lorsque la structure du composé halogéné de départ est :

- soit profondément modifiée par le remplacement du groupe nitrile par un autre groupement électroattracteur. Dans ce but, nous avons étudié l'action de $P\emptyset_3$ et de quelques phosphites sur les α -bromo α -nitro-esters 8 pour lesquels plusieurs sites d'attaque initiale par l'atome de phosphore peuvent être envisagés, d'après la littérature.

- soit simplement modifiée par la création d'un deuxième site d'attaque, c'est à dire par l'introduction d'un second halogène positif dans une molécule très proche de 1 ou 4. Cette étude a été effectuée sur les dichlorosuccinimides 9. Dans la mesure où les mécanismes précédents restent valables, ces composés doivent conduire à un dianion lorsqu'ils sont mis en présence de deux équivalents d'une phosphine ou d'un phosphite. Quel sera le processus du réarrangement de ce dianion ?



- 8a, $R=\emptyset$, $R'=\text{CH}_3$
8b, $R=\text{CH}_3$, $R'=\text{C}_2\text{H}_5$
8c, $R=\text{H}$, $R'=\text{CH}_3$



- 9a, $R=\emptyset\text{CH}_2$
9b, $R=\emptyset$

Une autre modification importante consiste à remplacer l'atome de phosphore par un autre atome de la colonne V_B . Nous avons donc également examiné le comportement des succinimides 9 vis à vis de $Y\emptyset_3$ ($Y = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$).

Le mode d'action de ces composés $Y\emptyset_3$ est pratiquement inconnu. Lorsque $Y = \text{As}$ ou Sb , il a seulement été montré que cette action se traduisait par la réduction des imides 1 et des esters 4 mais aucun réarrangement de la paire d'ions intermédiaire, probablement obtenue, n'a pu être mis en évidence.

Notre exposé est divisé en deux parties. La première concerne l'étude des réactions obtenues à partir des esters 8. La seconde partie décrit les réactions des α -cyano α , N-dichlorosuccinimides 9 avec $Y\emptyset_3$ ($Y = P, As, Sb, Bi$) et avec d'autres phosphines et phosphites ($P(C_6H_4-Me)_3, P(NMe_2)_3, P(OMe)_3, P(O\emptyset)_3...$).

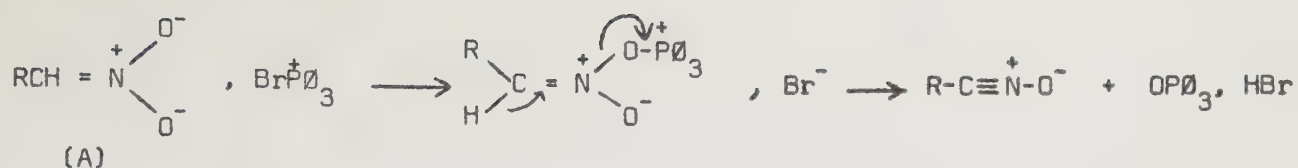
PREMIERE PARTIE

ACTION DE LA TRIPHENYLPHOSPHINE ET DU DIPHENYLPHOSPHINITE DE METHYLE SUR LES α -BROMO α -NITROESTERS 8.

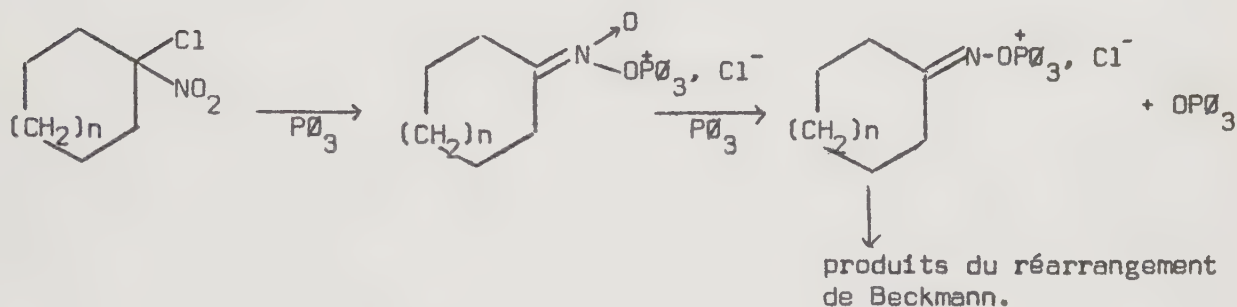
1°) PRELIMINAIRES

Les réactions des dérivés du phosphore trivalent avec les composés nitrés et nitrosés aliphatiques ont été beaucoup moins étudiées qu'en série aromatique (8). A basse température, les nitroalcanes non activés ne réagissent pas avec $P\bar{O}_3$ (9). Dans le benzène ou le THF à reflux, le phosphite de triéthyle s'additionne à la double liaison carbone-carbone des esters acryliques α et β -nitrés (10). Les nitroalcènes réagissent d'une façon analogue (11).

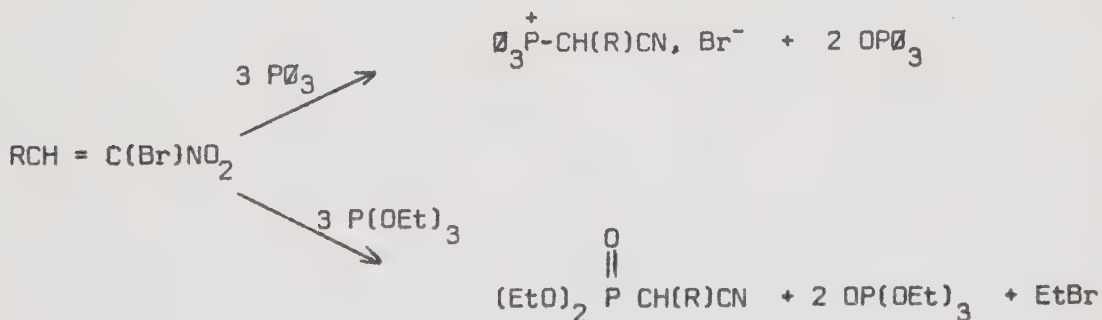
Les α -halo nitroalcanes se sont révélés plus réactifs vis à vis des phosphines et des phosphites. En présence de deux équivalents de $P(OEt)_3$, le 2-chloro 2-nitropropane conduit à un mélange de chlorure d'éthyle, de phosphate d'éthyle et d'isopropylidèneaminophosphate de diéthyle (12). Le premier site d'attaque (oxygène ou chlore) n'a pu être déterminé avec certitude. Toutefois, l'attaque nucléophile du phosphite sur l'un des oxygènes du groupe NO_2 semble préférée dans ce cas, l'élimination de l'ion chlorure pouvant avoir lieu avant ou après la réaction de désoxygénation. Le 2-chloro nitrosopropane réagit avec une quantité équimoléculaire de $P(OEt)_3$ et conduit au même phosphate.



Un sel de quasiphosphonium instable serait également obtenu lors de l'action de P^+O_3 sur les gem-chloronitrocycloalcanes (16) mais là encore le premier site d'attaque (oxygène ou chlore) n'est pas précisé.

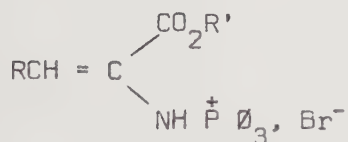


Plus récemment, Devlin et Walker ont examiné la réduction des α -bromo α -nitroéthylènes β -substitués, par P^+O_3 ou $\text{P}(\text{OEt})_3$. Effectuée dans le benzène, cette réaction conduit aux bromures de cyanométhyltriphénylphosphonium ou aux cyanométhylphosphonates de diéthyle (17)(18).



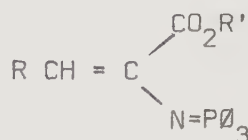
Quatre sites possibles pour l'attaque nucléophile initiale de PZ_3 (halogène, oxygène, azote et carbone substitué par l'halogène) sont successivement envisagés par les auteurs (18). L'attaque sur le brome, conduisant au cation halophosphonium (de la paire d'ions A), semble la plus probable mais ce mécanisme n'a pu être montré sans ambiguïté que dans le cas où $\text{R} = \text{CH}_3$ ou pCH_3O . Dans ces conditions, en effet, l'action de P^+O_3 conduit uniquement au composé déshalogéné lorsqu'elle est effectuée dans le méthanol (19). Généralement, l'utilisation de ce solvant modifie complètement le déroulement de la réaction qui devient très complexe et la structure des sels ou ylures de phosphonium obtenus dépend de la nature du substituant R (17)(19).

Ils sont transformés en iminophosphoranes 11 par action de la soude en milieu aqueux. Avec l'ester 8c, le produit obtenu est vraisemblablement un sel de quasiphosphonium mais il est très instable à l'humidité et n'a pas été isolé. Lorsque l'on utilise une ou deux moles de $P\emptyset_3$ pour une mole d'ester 8, on obtient un mélange de divers produits que nous n'avons pu séparer et identifier.



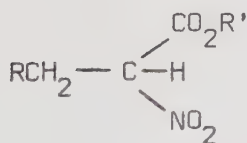
10a, $R=\emptyset$, $R'=CH_3$

10b, $R=CH_3$, $R'=C_2H_5$

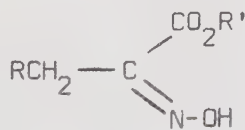


11

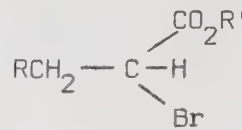
En présence d'un large excès de méthanol, cette réaction conduit uniquement aux esters 12 qui ne réagissent pas avec la phosphine. En présence d'une faible quantité de méthanol (une mole pour une mole d'ester 8) l'action de trois moles de $P\emptyset_3$, dans le benzène à 5°C, conduit à un mélange d'ester 12 et d'oxime 13. Dans ces conditions, l'oxime est le seul produit obtenu lorsque la réduction est effectuée dans l'éther à -5°C. Ces oximes sont identifiées par comparaison avec les échantillons authentiques préparés, à partir des esters 14, selon une méthode décrite dans la littérature (20).



12



13



14

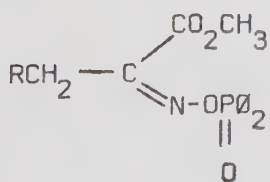
L'interprétation de ces résultats est résumée dans le schéma 1. La formation de la paire d'ions (A), dans une première étape, est en accord avec l'obtention des esters réduits 12, en présence d'un solvant protique. L'attaque initiale de $P\emptyset_3$ est donc orientée sur l'halogène de l'ester 8. La substitution nucléophile sur le phosphore du cation bromophosphonium met en jeu l'un des oxygènes du groupe NO_2 de l'anion mésomère. Ce réarrangement doit

être rapide puisqu'il est en concurrence avec la solvolysé de (A), lorsque la concentration en méthanol est faible. Il en est de même pour l'élimination de $\text{P}(\text{O})_3$ dans la troisième étape. Nous avons vu qu'un intermédiaire analogue à (B) a déjà été proposé par Devlin et Walker (18). Cet intermédiaire réagit rapidement avec une seconde mole de $\text{P}(\text{O})_3$ (18). En présence de méthanol, le sel de quasiphosphonium (C) obtenu est hydrolysé en oxime 13. Le sel 10 n'étant jamais isolé dans ces conditions, la cinquième étape (déplacement de $\text{P}(\text{O})_3$ par $\text{P}(\text{O})_3$) doit être relativement lente. Lorsque R est différent de H, ce sel est stabilisé par migration d'un hydrogène.

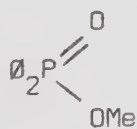
En présence d'un excès de NEt_3 , d'un équivalent de $\text{Br}_2\text{P}(\text{O})_3$ et de deux équivalents de $\text{P}(\text{O})_3$, l'ester 12 conduit directement au phosphorane 11. Ce résultat est bien en accord avec la première étape de notre mécanisme.

3°) ACTION DE $\text{P}(\text{O})_2\text{POMe}$ et de $\text{P}(\text{OMe})_3$.

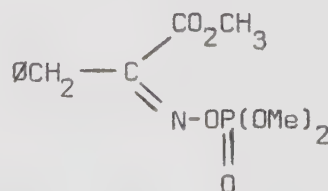
Afin de vérifier ce mécanisme, nous avons effectué la réduction des esters 8a et 8c par le diphénylphosphinite de méthyle. Lorsque trois équivalents de $\text{P}(\text{O})_2\text{POMe}$ sont utilisés, dans le benzène anhydre à 5° , nous isolons uniquement les phosphinates 15. L'analyse par R.M.N. du mélange réactionnel indique également la présence de $\text{P}(\text{O})_2\text{POMe}$ non consommé et du diphénylphosphinate de méthyle 16. Lorsqu'un seul équivalent de $\text{P}(\text{O})_2\text{POMe}$ est utilisé, le mélange réactionnel est constitué des phosphinates 15 et 16 et de l'ester 8 de départ, en quantités sensiblement équivalentes. Avec le phosphite de triméthyle, le phosphate 17 est probablement obtenu mais il n'a pas pu être isolé, par suite de sa grande solubilité dans les solvants usuels.



15



16

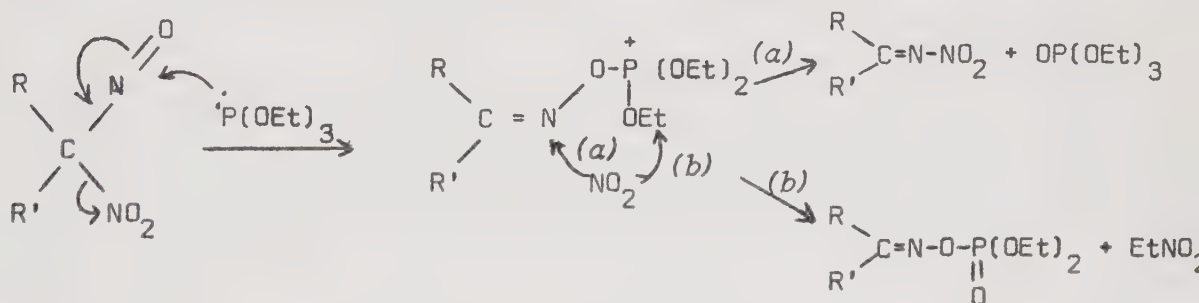


17

Ces résultats confirment la rapidité des processus (2), (3) et (4) vis à vis des processus (1) et (5), celui-ci étant concurrencé par l'élimination de MeBr, selon la dernière étape de la réaction de Perkow.

En présence des composés du phosphore trivalent, les esters 8 réagissent donc d'une façon totalement différente des bromonitrométhanés monoalcoylés étudiés par Trippett. Mais ces réactions restent très proches de celles observées avec les halogénonitrométhanés disubstitués et avec les α -bromo nitroalcènes. La présence d'un second groupement électroattracteur ne semble donc pas déterminante. Toutefois, le mécanisme de la réduction du groupe NO_2 a pu être établi ici avec certitude. Par ailleurs, l'attaque sur l'azote de l'intermédiaire (C), par la troisième mole de P^O_3 (schéma 1), n'avait jusqu'ici jamais été observée. En série aliphatique, les sels de phosphonium 10 sont des composés originaux.

Cette dernière étape de notre schéma 1 peut-être rapprochée du mécanisme de la réduction des gem-nitrónitrosoalcanes, récemment étudiée par Ramirez (21). Effectuée par le phosphite de triéthyle, cette réaction conduit à un mélange d'iminophosphate de diéthyle et de nitriminoalcane, ce qui peut être expliqué de la façon suivante :



PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de R.M.N. sont enregistrés à 100 MHz avec un spectrographe JEOLCO MH 100. Les résultats sont donnés en 10^{-6} (ppm) par rapport au tétraméthylsilane (référence interne), les composés étant en solution dans CDCl_3 , sauf indications contraires. Les conventions sont les suivantes :

s : singulet ; d : doublet ; t : triplet ; q : quadruplet ; m : multiplet.

Les spectres infrarouge sont enregistrés avec un spectrophotomètre à réseau Perkin-Elmer n° 225, les composés étant en suspension solide dans le nujol ou en film liquide. Les résultats sont donnés en cm^{-1} avec les conventions suivantes :

F : bande forte ; f : faible ; m : moyenne.

Les points de fusion sont pris à l'aide d'un banc Kofler ou d'une platine chauffante équipée d'un microscope.

Les produits étudiés dans cette première partie sont classés de la façon déjà signalée :

- a : $\text{R} = \emptyset$, $\text{R}' = \text{CH}_3$
- b : $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$
- c : $\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = \text{CH}_3$

I - PREPARATION DES α -BROMO α -NITROESTERS 8.

Ces esters sont obtenus par action du brome en milieu basique sur les esters α -nitrés 12, eux-mêmes préparés par action du nitrite de sodium sur les esters α -halogénés 14.

a) α -bromoesters 14.

14b et 14c sont des produits commerciaux. La synthèse de l'ester 14a consiste à bromer puis à estérifier le chlorure de l'acide hydrocinnamique, selon une méthode très souvent décrite dans la littérature (22)(23).

30 g d'acide hydrocinnamique sont dissous dans 60 cm³ de chlorure de thionyle. La solution est portée à reflux pendant 3h puis on ajoute goutte à goutte un léger excès de brome (34 g). L'ébullition est maintenue pendant 6h environ après la fin de cette lente addition. La décoloration est progressive mais non totale. La solution obtenue est versée avec précaution dans 120 cm³ de méthanol séché sur calcium et refroidi par de la glace. On dilue par H₂O et on extrait à l'éther. La phase étherée est neutralisée par une solution de bicarbonate de sodium, lavée à l'eau, séchée puis évaporée au bain-marie. L'huile résiduelle rouge est fractionnée sous vide.

14a $Eb_1^o = 105$; Rdt = 70-80 % après distillation (huile jaune).

I.R.: $\nu_{C=O} = 1741$ (F).

R.M.N.: $\delta_{CH_3} = 3,62$ (s) ; $\delta_{CH_2} = 3,30$ (m) ; $\delta_{CH} = 4,37$ (t).

Cet ester 14a est déjà signalé dans la littérature (23)(24).

b) α -nitroesters 12.

Nous avons appliqué la méthode décrite par Kornblum (20)(25) : l'action de NaNO₂ sur les esters 14 (dans le DMF ou le DMSO) doit être effectuée

en présence de phloroglucinol pour éviter la formation des nitrites d'ester correspondant à une O-alcoylation de l'anion NO_2^- .

On dissout 0,2 mole d'ester 14 dans 300 cm^3 de DMF ou de DMSO. Le phloroglucinol est ajouté en léger excès (0,215 mole) puis on additionne un large excès de nitrite de sodium (0,35 mole). La solution est agitée à température ambiante pendant 4 à 5h. Elle devient rapidement très rouge. Elle est extraite plusieurs fois à l'éther, après dilution aqueuse. Cette solution étherée est lavée par H_2O puis séchée et évaporée. L'huile résiduelle est distillée sous vide. Afin de le purifier, l'ester 12a doit être extrait par une solution de soude diluée.

12a (26) $\text{Eb}_1^\circ = 128-130$. Rdt = 60-70 % après distillation.

IR : $\nu_{\text{C=O}} = 1750 \text{ (F)}$; $\nu_{\text{NO}_2} = 1557 \text{ (F)}$.

RMN : $\delta_{\text{CH}_3} = 3,74 \text{ (s)}$; $\delta_{\text{CH}_2} = 3,47 \text{ (m)}$; $\delta_{\text{CH}} = 5,32 \text{ (q)}$.

12b (20)(25)(27) $\text{Eb}_1^\circ = 71$. Rdt = 60 %.

IR : $\nu_{\text{C=O}} = 1743 \text{ (F)}$; $\nu_{\text{NO}_2} = 1549 \text{ (F)}$.

RMN : $\delta_{(\text{CH}_3-\text{CH}_2)} = 1,03 \text{ (t)}^2$; $\delta_{(\text{CH}_3\text{CH}_2)} = 2,18 \text{ (m)}$.

$\delta_{(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})} = 1,24 \text{ (t)}$; $\delta_{(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})} = 4,24 \text{ (q)}$;

$\delta_{(\text{CH})} = 5,04 \text{ (t)}$.

12c (26) $\text{Eb}_{1,5}^\circ = 53-55$. Rdt = 50 %.

IR : $\nu_{\text{C=O}} = 1734$; $\nu_{\text{NO}_2} = 1572$.

RMN : $\delta_{(\text{CH}_3)} = 1,76 \text{ (d)}^2$; $\delta_{(\text{OCH}_3)} = 3,81 \text{ (s)}$; $\delta_{(\text{CH})} = 5,17 \text{ (q)}$.

c) α -bromo α -nitroesters 8.

Préparation de 8a

10,5 g d'ester 12a sont ajoutés dans une solution stoechiométrique de méthylate de sodium (1,15 g de sodium dans 60 cm^3 de méthanol séché sur calcium). Le sel de l'ester précipite. L'addition de 8 g de brome,

dissous dans 30 cm³ de méthanol, entraîne la disparition immédiate de ce précipité et de la couleur rouge du brome. La solution est versée dans H₂O et extraite à l'éther. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium puis évaporée. L'huile restante est légèrement colorée. Rdt = 92 %.

8a , IR : $\nu_{C=O}$ = 1754 (F) ; ν_{NO_2} = 1567 (F).
 RMN : δ_{CH_3} = 3,90 (s) ; δ_{CH_2} = 3,93 (q).

Préparation de 8b et 8c

On dissout 5.10⁻² mole de dérivé nitré 12 dans 300 cm³ d'un mélange en quantités égales de méthanol et d'une solution de carbonate de sodium N. 5.10⁻² mole de brome en solution dans Na₂CO₃N sont ensuite ajoutés lentement. Après addition de 200 cm³ d'eau froide, on extrait à l'éther. On sèche et on évapore le solvant sous vide. L'huile obtenue, non distillée, est de nouveau séchée au dessiccateur. Les rendements sont quantitatifs.

8b , IR : $\nu_{C=O}$ = 1738 (F) ; ν_{NO_2} = 1552 (F).
 RMN : $\delta_{CH_3-CH_2}$ = 1,05 (t) ; $\delta_{OCH_2CH_3}$ = 1,29 (t).
 $\delta_{CH_3-CH_2}$ = 1,62 (m) ; $\delta_{OCH_2CH_3}$ = 4,35 (q).

8c , IR : $\nu_{C=O}$ = 1720 (F) ; ν_{NO_2} = 1560 (F).
 RMN : δ_{CH_3} = 2,44 (s) ; δ_{OCH_3} = 3,94 (s).

II - α -OXIMINOESTERS 13

On utilise le mode opératoire déjà décrit pour la synthèse des esters 12 mais sans addition de phloroglucinol. D'après Kornblum (20) l'oxime obtenue dans ces conditions résulte de l'action conjuguée de NaNO₂ et du nitrure d'ester sur l' α -nitroester initialement formé. Les oximes 13 sont recri-

tallisé~~es~~ dans un mélange benzène-cyclohexane ou chloroforme-éther de pétrole.
Rdt = 60-80 %.

<u>13a</u> , F = 83°.	Analyse	Calc. %	C 62,17	H 5,70	N 7,25
		Tr. %	62,09	5,65	7,45

IR : $\nu_{C=O}$ = 1727 (F) ; ν_{OH} = 3180 (m).

RMN : δ_{CH_3} = 3,78 (s) ; δ_{CH_2} = 3,97 (s) ; δ_{OH} = 10,60 (s).

<u>13b</u> , F = 58°.	Analyse	Calc. %	C 49,65	H 7,58	N 9,67
		Tr. %	49,40	7,31	10,32

IR : 1714 (F), 3230 (m) et 3264 (m).

RMN : δ_{CH_3} = 1,12 (t) et 1,35 (t) ; δ_{CH_2} = 2,64 (q) et 4,31 (q)
 δ_{OH} = 10,72 (s).

<u>13c</u> , F = 55°.	Analyse	Calc. %	C 41,02	H 5,98	N 11,96
		Tr. %	41,02	6,00	11,69

IR : 1723 (F), 3204 (m).

RMN : δ_{CH_3} = 2,11 (s) et 3,86 (s) ; δ_{OH} = 10,50 (s).

III - SELS DE PHOSPHONIUM 10.

A 10^{-2} mole de dérivé bromé 8, dissous dans 50 cm³ de benzène anhydre et refroidi par de la glace, on ajoute une solution benzénique (30 cm³) de 7,9 g de PØ₃ ($3 \cdot 10^{-2}$ mole). La réaction est conduite sous atmosphère d'azote sec. Une légère coloration jaune apparaît immédiatement. On observe également la formation d'un précipité blanc et d'une huile orange. Le benzène est évaporé sous vide. Les cristaux obtenus sont repris par de l'éther sec, filtrés puis

séchés. Ils sont de nouveau traités par une petite quantité de benzène, ce qui permet d'éliminer $OP\emptyset_3$, soluble dans ce solvant. Les sels 10 sont insolubles dans les solvants aprotiques peu polaires. Ils sont recristallisés dans un mélange acétone-benzène ou acétate d'éthyle-cyanacétate d'éthyle. Rdt = 60-70 %.

<u>10a</u> , F = 214°C.	Analyse	Calc. %	C 64,86	H 4,82	N 2,70
		Tr. %	64,21	4,84	2,46

IR : $\nu_{C=O}$ = 1712 (F) ; $\nu_{C=C}$ = 1628 (f) ; ν_{N-H} = 2636 (F).

RMN : δ_{CH_3} = 3,54 (s) ; δ_{NH} = 10,30 (d).

10b, F = 181°C.

Analyse	$C_{24}H_{25}NO_2PBr, H_2O$	Calc. %	C 59,01	H 5,53	N 2,87
		Tr. %	59,46	5,17	3,01

IR : 1705 (F), 1644 (m), 2620 (F).

RMN : δ_{CH_3} = 0,97 (t) et 2,05 (doublet de doublet par suite d'un couplage avec le phosphore) ; δ_{CH_2} = 3,62 (q) ; δ_{CH} = 6,90 (m) ; δ_{NH} = 9,65 (d).

Lorsque la réaction est effectuée en présence de méthanol anhydre, les cristaux initialement obtenus, insolubles dans l'éther, sont constitués uniquement d'oxyde de triphénylphosphine. L'oxime 13 cristallise par addition d'éther de pétrole au filtrat. L'analyse par R.M.N. de l'huile résiduelle indique la présence de l'ester réduit 12.

IV - IMINOPHOSPHORANES 11.

Au sel de phosphonium 10 dissout dans l'acétonitrile, on ajoute un large excès de soude, en solution décimolare. Le précipité obtenu est filtré et séché. Les rendements sont quantitatifs.

<u>15c</u> , F = 149°.	Analyse	Calc. %	C 60,56	H 5,04	N 4,41
		Tr. %	60,52	5,11	4,42

IR. : $\nu_{C=O}$ = 1727 (F).

RMN : δ_{CH_3} = 2,26 (s) ; δ_{OCH_3} = 3,64 (s).

Le phosphinate 16 huileux est purifié par chromatographie en couche mince sur gel de silice. L'éluant est l'éther. R.M.N. : δ_{CH_3} = 3,72 (d).

Le phosphate 17 n'a pas été séparé du phosphite n'ayant pas réagi et de l'oxyde de triméthylphosphite. I.R. : $\nu_{C=O}$ = 1734 (F).

DEUXIEME PARTIE

ACTION DES DERIVES DU PHOSPHORE, DE L'ARSENIC DE L'ANTIMOINE ET DU BISMUTH TRIVALENTS SUR LES α -CYANO α ,N-DICHLOROSUCCINIMIDES 9.

PRELIMINAIRES

Les études précédentes (1)(2) concernant l'action des dérivés du phosphore trivalent sur les α -cyano α -haloimides 1, ont montré que les composés obtenus étaient aisément identifiables et parfois assez stables, par suite de la présence d'un cycle succinimide.

Ceci nous a incité à choisir pour conduire la présente étude les dichlorosuccinimides 9 qui présentent, en outre, l'avantage d'être aisément accessibles.

Nous déterminerons, tout d'abord, la position de l'atome d'halogène attaqué dans la première étape de la réaction en utilisant un équivalent de phosphite de triméthyle, puis nous étudierons le comportement de $P\emptyset_3$ vis à vis de ces imides dichlorés 9.

La réactivité de $Sb\emptyset_3$ et de $As\emptyset_3$ sera ensuite comparée à celle de $P\emptyset_3$.

Nous utiliserons les règles générales ainsi dégagées pour interpréter le comportement de $P(C_6H_4CH_3p)_3$ et $P(NMe_2)_3$.

Nous décrirons ensuite les réactions observées avec $P(O\emptyset)_3$, $\emptyset P(O\emptyset)_2$ et $\emptyset_2PO\emptyset$. Quelques réactions obtenues avec $Bi\emptyset_3$ seront également signalées.

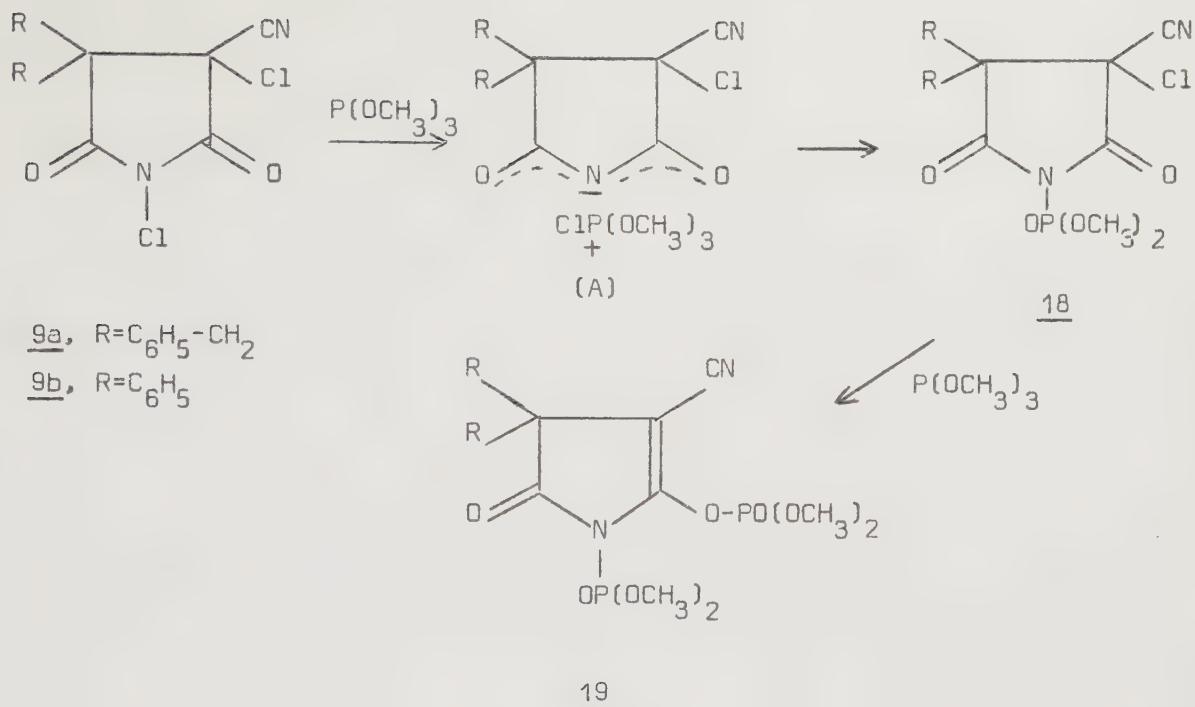
Nous examinerons enfin, dans un dernier paragraphe, le comportement d'une cyano-3 dichloro-3,5 pyrrolidinone-2 vis à vis de $P\emptyset_3$, $P(OMe)_3$ et $Sb\emptyset_3$.

Les réactions sont conduites généralement sur le succinimide 9a. Dans les schémas, les groupes $R = \emptyset CH_2$ (ou éventuellement $\emptyset$) ne seront pas systématiquement représentés afin de simplifier les formules.

1°) ACTION DU PHOSPHITE DE TRIMETHYLE SUR LES IMIDES 9.

Le phosphite de triméthyle réagit rapidement, à la température ambiante, sur les succinimides 9. En traitant une mole d'imide par une mole de P(OMe)_3 , on obtient le phosphoramide 18 qui présente en infra-rouge les bandes carbonyle caractéristiques d'un succinimide. Avec deux moles de $\text{P(OCH}_3)_3$ pour une mole d'imide, le phosphate 19 est isolé.

On peut expliquer l'obtention du composé 18 en admettant une attaque de l'halogène fixé sur l'azote, par le phosphite de méthyle. Cette attaque conduit à une paire d'ions de type A qui se réarrange rapidement par la formation d'une liaison azote-phosphore. C'est ainsi que les réactions entre les N-halosuccinimides ou les N-halophtalimides et le phosphite de méthyle ont été interprétées (28)(29).



Le mécanisme de formation du composé 19 n'est pas établi avec certitude. Une attaque du phosphite sur l'halogène de 18 est possible (voie a, schéma 2). La paire d'ions ainsi formée se réarrangerait par substitution nucléophile du chlore du cation halophosphonium par l'oxygène de l'anion énoilate, comme cela a déjà été proposé avec les α -cyano α -haloimides N-méthylés (1) ; mais l'attaque du phosphite sur l'oxygène ou le carbone (voie b) (30) (31) du carbonyle ne peut être exclue.

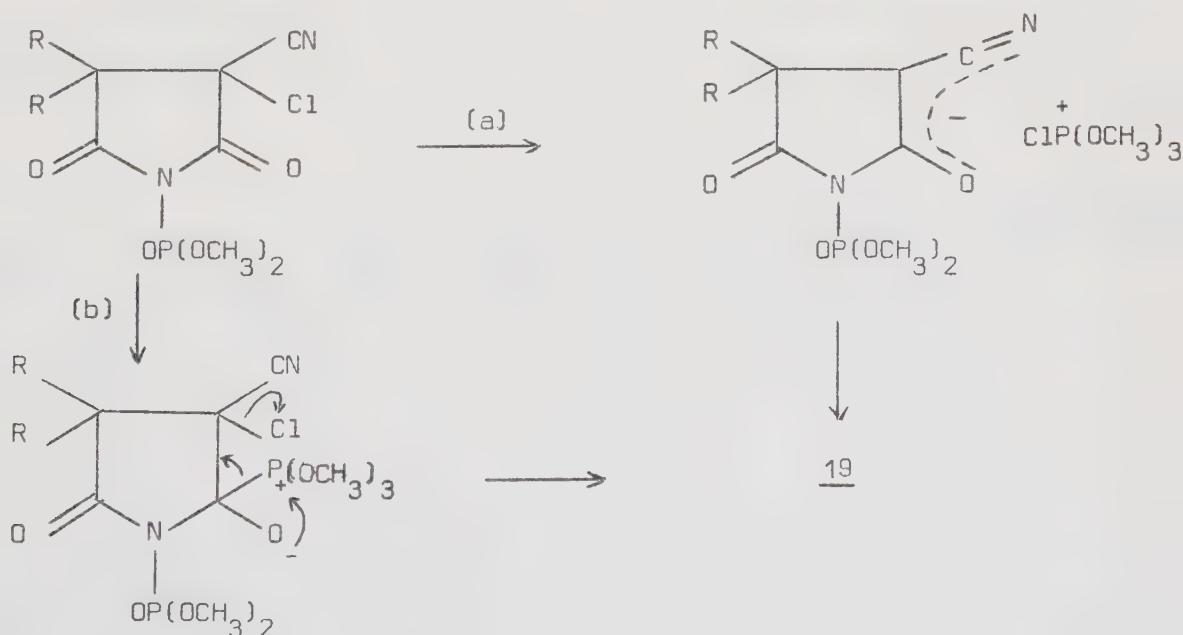


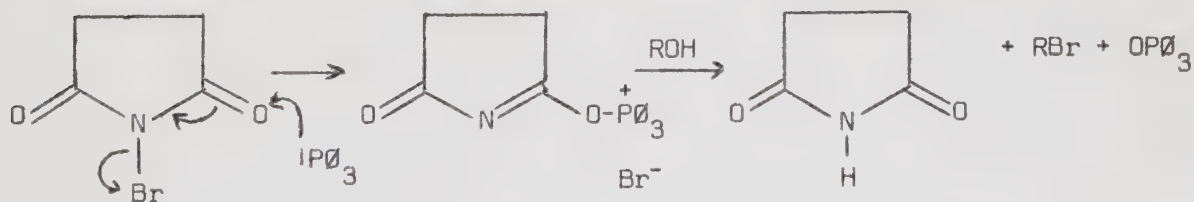
Schéma 2

On peut toutefois conclure que $P(OCH_3)_3$ déplace beaucoup plus vite l'atome de chlore fixé sur l'azote que l'atome de chlore fixé en α du nitrile.

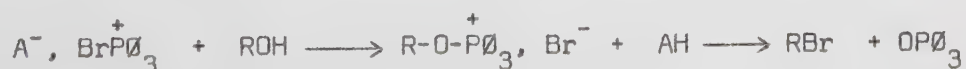
2°) ACTION DE LA TRIPHENYLPHOSPHINE SUR LES IMIDES 9.

L'action d'une mole de $P\emptyset_3$ sur une mole d'imide 9, en solution dans le benzène anhydre à 5°C, conduit à un composé qui est très rapidement hydrolysé à l'humidité atmosphérique pour donner l'imide monochloré 20 et l'oxyde de phosphine. Comme $P(OMe)_3$, $P\emptyset_3$ attaque plus rapidement l'atome de chlore fixé sur l'azote que l'atome de chlore fixé sur le carbone. Mais le réarrangement de la paire d'ion de type (A), probablement obtenue, est ici moins rapide.

Un déroulement différent de la réaction entre $P\emptyset_3$ et le N-bromo-succinimide a été envisagé par Trippett (39) :

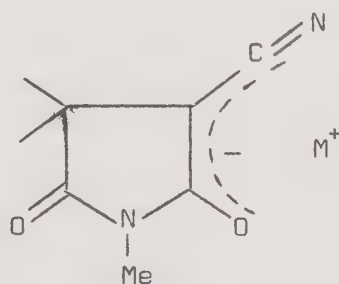


Mais aucune preuve de l'obtention du sel de phosphonium intermédiaire n'est apportée. On remarque d'ailleurs que la présence du cation halophosphonium $BrP\emptyset_3^+$ expliquerait tout aussi bien la formation de l'halogénure $R-Br$:



Mukaiyama (40) a suggéré une attaque identique des phosphites sur l'oxygène des N-halosuccinimides, mais des travaux récents (29) montrent que l'attaque de l'halogène est plus probable.

Avec deux moles de $P\emptyset_3$ pour une mole d'imide 9 on obtient, à froid, un composé cristallisé, peu soluble dans le benzène, et facilement hydrolysé en imide 21. Son spectre I.R. présente une bande $C\equiv N$ de fréquence très basse (2154 cm^{-1}) et proche de la fréquence observée pour l'anion mésomère suivant (2):



Ces propriétés permettent d'attribuer à ce produit la structure de la paire d'ions (D) (schéma 3). Si l'on porte le solvant à ébullition, (D) se dissout rapidement et on isole, après évaporation du benzène, un composé cristallisé stable auquel nous attribuons la structure bêtaïnique 22, sur la base des propriétés spectroscopiques et de l'analyse centésimale. En particulier le spectre I.R. de 22a montre la présence de trois bandes intenses, à 2176 cm^{-1} (groupe nitrile fixé sur un carbone porteur d'une charge négative) à 1800 cm^{-1} (carbonyle de fréquence élevée par suite de la présence du groupe attracteur $P\emptyset_3^+$) et à 1626 cm^{-1} .



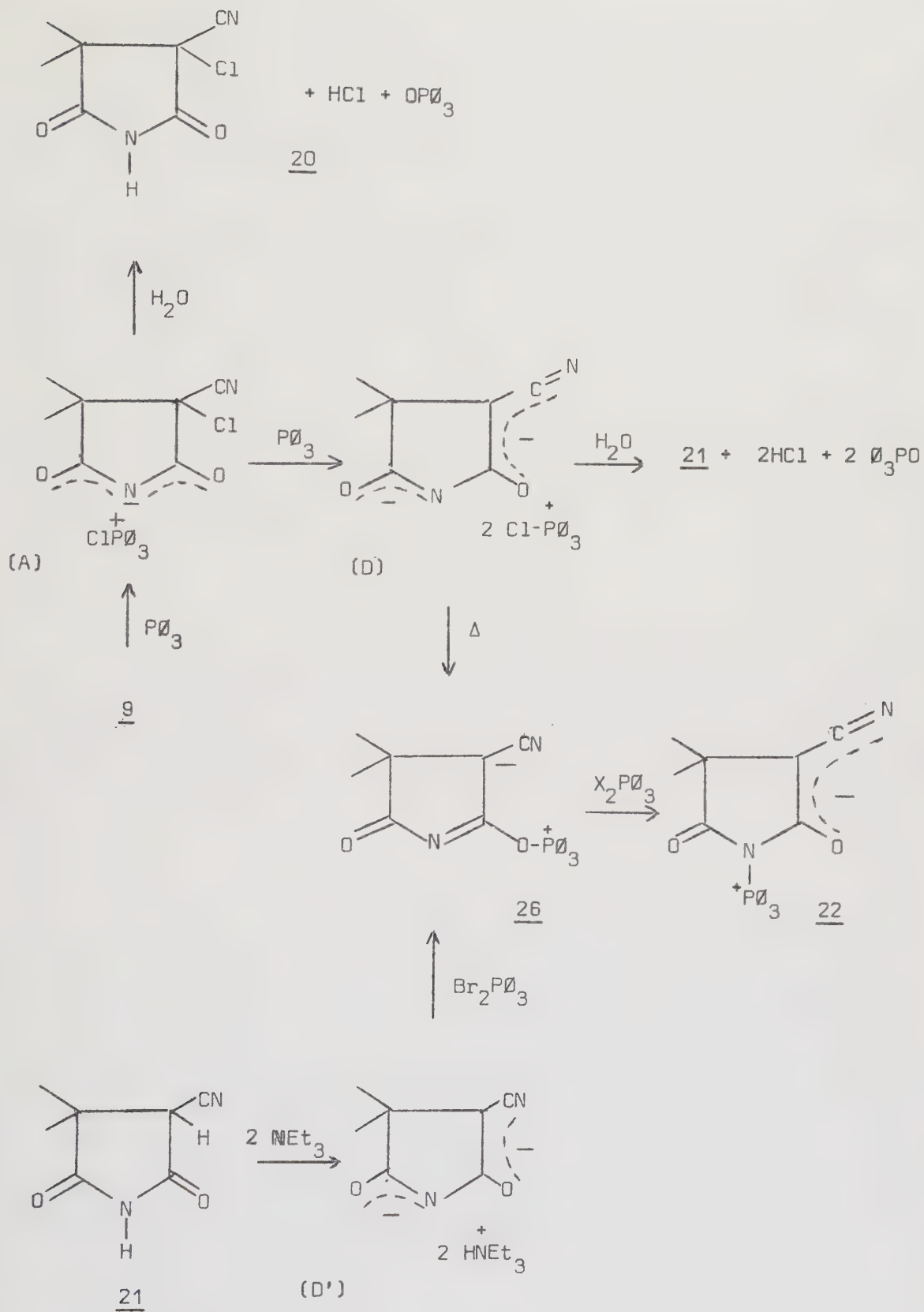


Schéma 3

Les propriétés chimiques confirment cette structure.

En effet, l'action du méthylate de sodium sur le composé 22 conduit à l'acyliminophosphorane 23 par suite de l'addition de MeO^- sur le carbonyle et rupture du cycle (schéma 4).

Ces bétaines sont relativement stables. Toutefois, en milieu homogène (acétone), l'acide chlorhydrique les transforme en imides 21. Elles ne réagissent pas avec CH_3I mais traitées par $\text{ClCH}_2\text{OCH}_3$, elles conduisent à l'imide 25, alcoylé en α du groupe nitrile.

Afin de vérifier la formation intermédiaire de la paire d'ions D dans la synthèse des bétaines 22, nous avons traité une mole d'imide 21 par deux moles de NEt_3 (on obtient ainsi D') puis par une mole de $\text{Br}_2\text{P}(\text{O})_3$ en suspension dans le benzène (schéma 3).

Nous n'avons pas obtenu la bétaine 22 mais un produit cristallisé insoluble dans le benzène à l'ébullition et dont l'analyse centésimale est identique à celle des bétaines 22. Par contre, les caractéristiques spectroscopiques sont nettement différentes ; on observe notamment en IR les fréquences 1737 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$) et 2154 (ν_{CN}).

En accord avec les précédents résultats, nous attribuons à ces nouveaux produits la structure 26. Les bétaines 26 sont plus réactives que les premières. En effet, l'hydrolyse de 26 par HCl conduit beaucoup plus rapidement aux imides 21 (schéma 5). L'alcoylation est également nettement plus aisée : $\text{ClCH}_2\text{OCH}_3$ réagit instantanément, à froid, pour conduire au composé 25. Toutefois, l'iodure de méthyle ne conduit pas à l'imide C-alcoylé 27. Comme précédemment, l'imide 21 est seul obtenu. Le méthylate de sodium en solution dans le méthanol provoque seulement l'hydrolyse de 26 en imide 21. Le phosphorane 23 n'est pas obtenu à partir de 26.

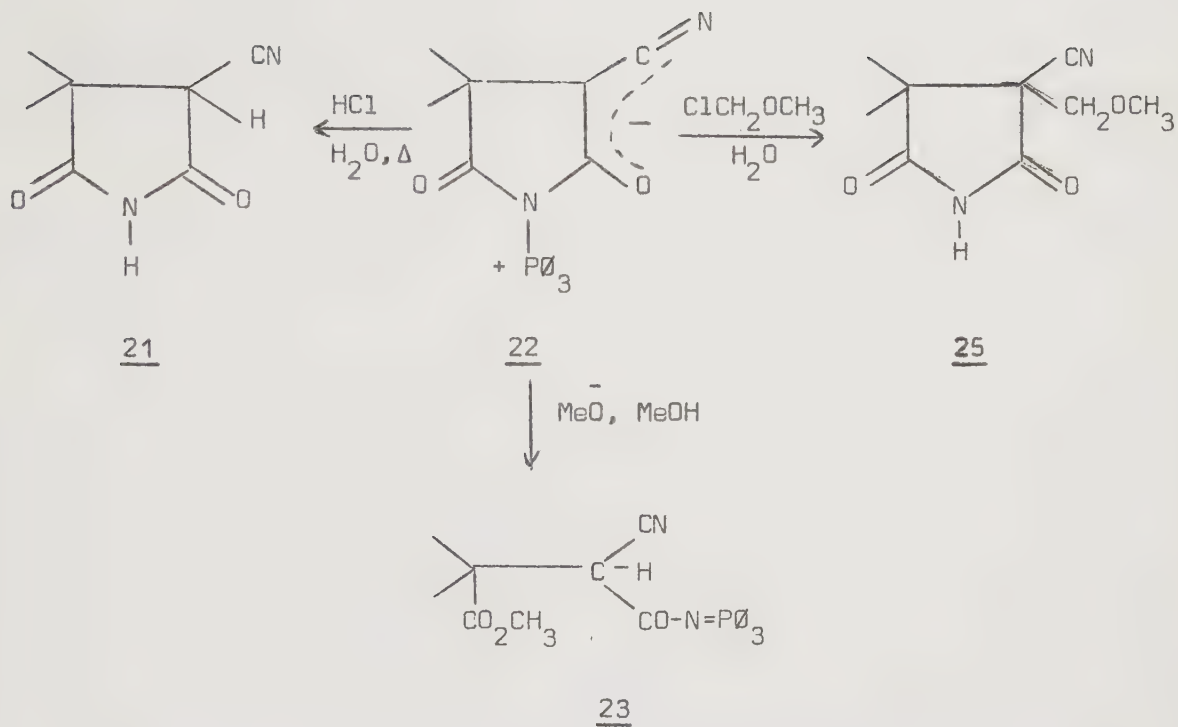


Schéma 4

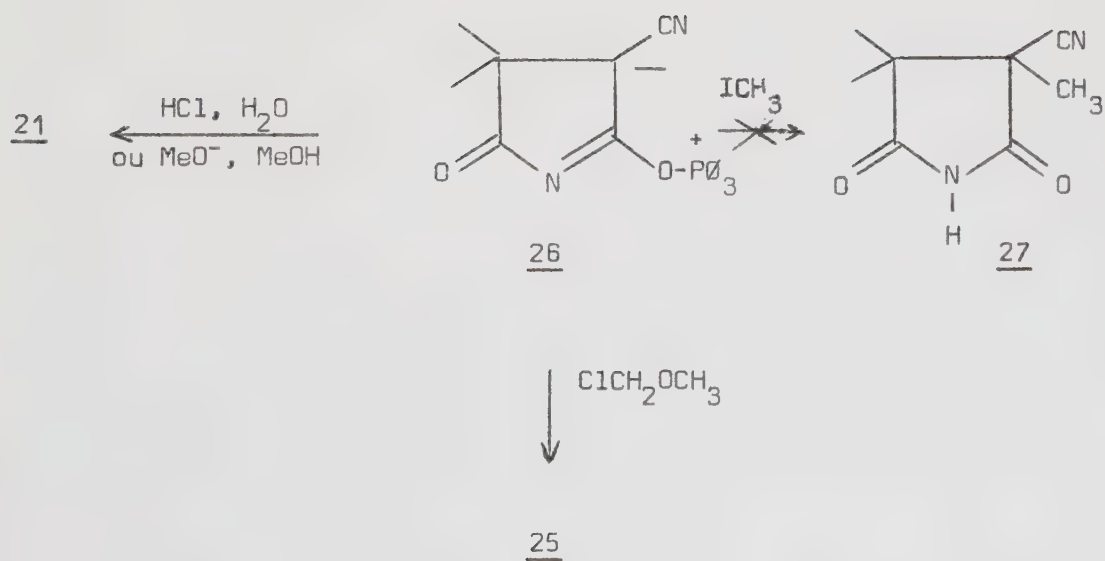
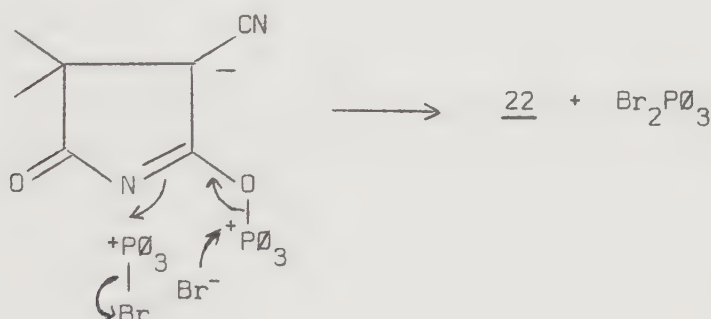


Schéma 5

Lorsque la préparation de la bétaine 26 est effectuée en présence d'un excès de $\text{Br}_2\text{P}\emptyset_3$, seule la bétaine 22 est isolée. Nous avons vérifié que la bétaine 26, pure, traitée par $\text{Br}_2\text{P}\emptyset_3$, même en très faible quantité, donne quantitativement la bétaine 22, après une courte ébullition dans le benzène.

L'ion halogénure, libéré par $\text{Br}_2\text{P}\emptyset_3$ pourrait être l'agent responsable de cette isomérisation.



On comprend ainsi pourquoi la bétaine 22 est obtenue lorsque 9 est traité par $\text{P}\emptyset_3$. La bétaine 26 doit logiquement se former mais elle est rapidement transposée en bétaine 22 par $\text{Cl}_2\text{P}\emptyset_3$ libéré lors de la première étape.

Nous allons maintenant examiner les propriétés de la paire d'ions de type (A) déjà signalée et que nous avons préparée à froid par action de $\text{P}\emptyset_3$ sur l'imide 9. Si on porte à ébullition, pendant quelques minutes, la solution benzénique contenant cette paire d'ions, il se forme un composé qui cristallise après évaporation du benzène et qui est transformé en imide 20, par action de l'éther humide. Ce composé est toutefois beaucoup moins fragile que la paire d'ions (A) et son spectre IR peut-être enregistré : il révèle la présence de deux groupes carbonyles (deux bandes d'égale intensité à 1772 et 1734 cm^{-1}) ce qui est compatible avec la structure 28 (schéma 6). La paire d'ions de type (A) se réarrange donc par chauffage avec formation d'une liaison azote-phosphore, pour conduire à un sel de quasiphosphonium.

Ces premiers résultats font apparaître deux points nouveaux importants :

1°) La triphénylphosphine n'attaque pas systématiquement l'atome d'halogène des α -halo α -cyano imides (7), mais peut aussi attaquer, dans certains cas, l'oxygène du carbonyle (c'est le cas des composés 28).

2°) Le réarrangement des paires d'ions ayant pour cation ClP^+O_3 dépend de la répartition électronique dans l'anion. La paire d'ions de type (A) se réarrange par création d'une liaison azote-phosphore, alors que la paire d'ions (D) qui comporte un anion doublement chargé, se réarrange par formation d'une liaison oxygène-phosphore.

Nous appellerons, par la suite, bétaine de type I une bétaine où l'hétéroatome est lié à l'azote du cycle imide, comme dans 22, et bétaine de type II celle où l'hétéroatome est lié à l'oxygène, comme dans 26.

3°) ACTION DE LA TRIPHENYLSTIBINE SUR LES DICHLOROSUCCINIMIDES 9.

L'augmentation notable du rayon atomique (de 1,10 Å pour P à 1,41 Å pour Sb) s'accompagne d'une part de l'apparition du caractère métallique, et crée d'autre part la possibilité pour l'antimoine d'être plus facilement hexacoordiné que le phosphore. (SbCl_6^- , par exemple, est aisément obtenu). Il en résulte que le comportement de SbO_3 pourrait différer sensiblement de celui de PO_3 .

La triphénylstibine attaque les atomes de chlore de l'imide 9. Lorsque la réaction est conduite en présence d'un solvant protique, on obtient l'imide mono chloré 20 ou l'imide 21 selon les quantités de SbO_3 utilisées. Ceci ne permet donc pas de comparer les pouvoirs réducteurs de PO_3 et de SbO_3 .

Lorsqu'une mole de SbO_3 réagit sur une mole de 9, à froid, on peut obtenir une paire d'ions analogue à A, un sel, ou un composé covalent. Cette dernière possibilité doit être envisagée car les composés de l'antimoine V (Cl_2SbO_3 ou $(\text{ACO})_2\text{SbO}_3$, par exemple) ont tendance à être covalents (36). Afin d'obtenir des renseignements sur la nature du composé obtenu, nous avons comparé les réactions, dans le benzène anhydre, entre une mole d'imide 9 et les réactifs suivants ajoutés successivement :

a) une mole de PO_3 puis une mole de SbO_3 .

b) une mole de SbO_3 puis, après 10 mn, une mole de PO_3 .

Dans le premier cas, on obtient la bétaine 22 et dans le second, la bétaine 26. Une paire d'ions analogue à D ne peut donc être un intermédiaire commun à ces deux réactions. Afin de les différencier il faut admettre, dans le cas b, la formation rapide d'une liaison N-Sb qui conduit au composé 24 (schéma 7), probablement covalent. $P\emptyset_3$ attaque ensuite l'oxygène du carbonyle de 24, par analogie avec ce qui est décrit dans le paragraphe précédent (schéma 6). L'ion Cl^- déplace $ClSb\emptyset_3^+$ pour donner quantitativement la bétaine 26 (la possibilité pour Sb d'être hexacoordiné serait susceptible de faciliter ce déplacement) (schéma 7). La bétaine 22 n'est pas obtenue dans ces conditions car $Cl_2Sb\emptyset_3$, covalent en solution (44), ne libère pas d'ion Cl^- pour provoquer la transposition. Lorsque $P\emptyset_3$ est le premier réactif introduit la paire d'ions A formée conduit ensuite, par action de $Sb\emptyset_3$, à la paire d'ions de type D qui se réarrange par formation d'une liaison oxygène-antimoine. Le cation $ClSb\emptyset_3^+$ serait donc plus réactif que $ClP\emptyset_3^+$. Mais la bétaine 30, transposée en 22 par $Cl_2P\emptyset_3$, n'est pas isolée.

Si l'on admet que la formation de la liaison N-Sb est très rapide, l'action sur 9 de deux moles de $Sb\emptyset_3$ devrait conduire au composé 31. L'analyse centésimale du produit isolé dans ce cas est en accord avec cette structure, ainsi qu'avec la structure bétainique 32 associée à $Cl_2Sb\emptyset_3$. Cette dernière semble la plus probable, si l'on tient compte des propriétés spectroscopiques, et du fait que la préparation de 32, mise en oeuvre au laboratoire, a pu être effectuée par une autre voie (38). Le spectre infra-rouge de 32 montre une bande ν_{CN}^- vers 2170 cm^{-1} et une bande ν_{CO} dont la fréquence est plus basse (1730 cm^{-1}) que la fréquence ν_{CO} de la bétaine 22. La plus faible aptitude de l'antimoine (comme de l'arsenic) à subir une expansion de valence serait susceptible d'expliquer ce phénomène (43). Ainsi, le poids de la structure limite 32 II est plus faible que dans le cas du phosphore.

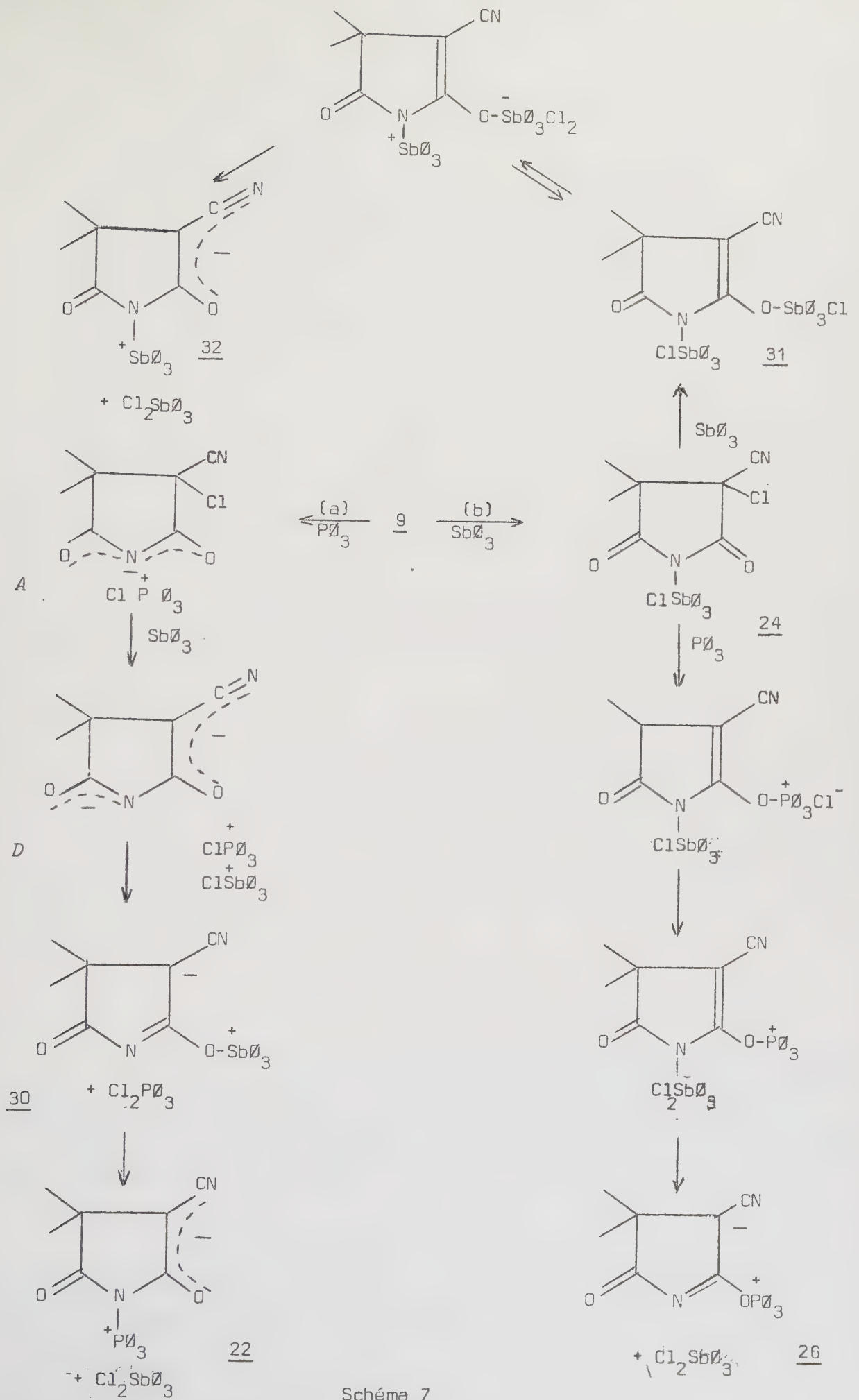
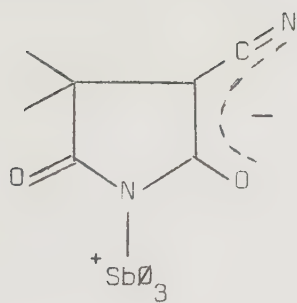
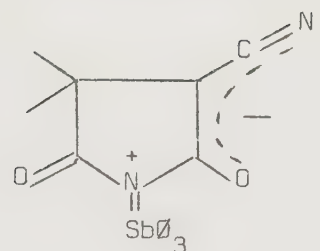


Schéma 7



I



II

32

4°) ACTION DE LA TRIPHENYLARSINE SUR LES IMIDES 9.

L'action de $\text{As}\emptyset_3$ sur le N-chlorosuccinimide conduit à un composé non défini. Par contre, avec l'imide 9, les dérivés obtenus sont identifiés.

Nous avons étudié le comportement de l'arsenic en utilisant $\text{As}\emptyset_3$ seul ou simultanément avec $\text{Sb}\emptyset_3$ ou avec $\text{P}\emptyset_3$. Les réactions observées sont résumées dans le schéma 8.

a) Traité par $\text{Sb}\emptyset_3$, 9 conduit, comme nous l'avons vu précédemment, au composé 24 (voie a). L'action de $\text{As}\emptyset_3$ sur celui-ci donne, par chauffage, la bétaine 33. La bétaine 26 était obtenue de la même façon en faisant agir $\text{P}\emptyset_3$ sur le composé 24.

b) Traité par $\text{As}\emptyset_3$, 9 donne une paire d'ions de type A. L'addition d'une seconde mole d' $\text{As}\emptyset_3$ conduit à la paire d'ions de type D (voie b) qui se réarrange en bétaine 33 avec élimination de $\text{Cl}_2\text{As}\emptyset_3$. On remarque que

Cl_2AsO_3 , comme Cl_2SbO_3 , ne transpose pas les bétaines de type II dans les conditions où elles se forment.

Lorsqu'on ajoute PO_3 à la paire d'ions A on obtient la bétaine 22 ; ce qui est logique si l'on admet que les paires d'ions de type D intermédiaires se réarrangent plus rapidement en formant une liaison oxygène-arsenic qu'une liaison oxygène-phosphore (voie b_2). La bétaine 33 ainsi formée se trouve en présence de Cl_2PO_3 . Elle est alors transposée en bétaine 22.

Nous avons vérifié que la transposition de 33 par X_2PO_3 était effectivement possible. En effet, la bétaine 33, pure, mise en présence d'un équivalent de Br_2PO_3 dans le benzène anhydre donne quantitativement, à chaud, la bétaine 22. Nous avons observé que l'ordre d'addition inverse (PO_3 puis AsO_3) sur l'imide 9 conduit au même résultat c'est-à-dire à la formation de 22. Ceci est en faveur d'un intermédiaire de type D commun à ces deux réactions, et justifie la formation de la paire d'ions A. Dans le cas où le cation est ClAsO_3^+ , celle-ci ne se réarrange pas à chaud contrairement à ce qui était observé pour PO_3 .

Enfin, en traitant la paire d'ions de type A par SbO_3^+ (schéma 8, voie b_3) on isole 33 et non 30. Ceci ne prouve pas que le cation ClAsO_3^+ se réarrange plus rapidement que ClSbO_3^+ , mais il le fait certainement de façon irréversible, ce qui peut ne pas être le cas pour ClSbO_3 . Nous reviendrons sur cette question dans les paragraphes suivants.

5°) ACTION DE LA TRISDIMETHYLAMINOPHOSPHINE ET DE LA TRITOLYLPHOSPHINE SUR LES IMIDES 9.

Les résultats obtenus précédemment permettent de dégager les règles suivantes :

a) La facilité de la substitution nucléophile sur un cation $\text{ClY}\overset{+}{\text{Ø}}_3$ suit la séquence : $\text{P} < \text{As} < \text{Sb}$.

b) $\text{Cl}_2\text{P}\text{Ø}_3$ transpose les bétaines de type II en bétaines de type I. $\text{Cl}_2\text{Sb}\text{Ø}_3$ et $\text{Cl}_2\text{As}\text{Ø}_3$ ne provoquent pas cette transposition.

c) L'hypothèse de la présence d'une paire d'ions de type D a été proposée chaque fois que le premier réactif introduit était différent de $\text{Ø}_3\text{Sb}$.

Afin de vérifier ces propositions, nous avons étudié l'action de $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ et de $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me.p})_3$ (que nous désignerons par la suite par PT_3), associés éventuellement avec $\text{Sb}\text{Ø}_3$, sur les imides 9. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le schéma 9.

Traité par $\text{Sb}\text{Ø}_3$ puis par PT_3 , l'imide 9 conduit à la bétaine 34, ce qui est en accord avec le mécanisme précédemment exposé : attaque de PT_3 sur l'oxygène du carbonyle de 24 puis élimination de $\text{Cl}_2\text{Sb}\text{Ø}_3$.

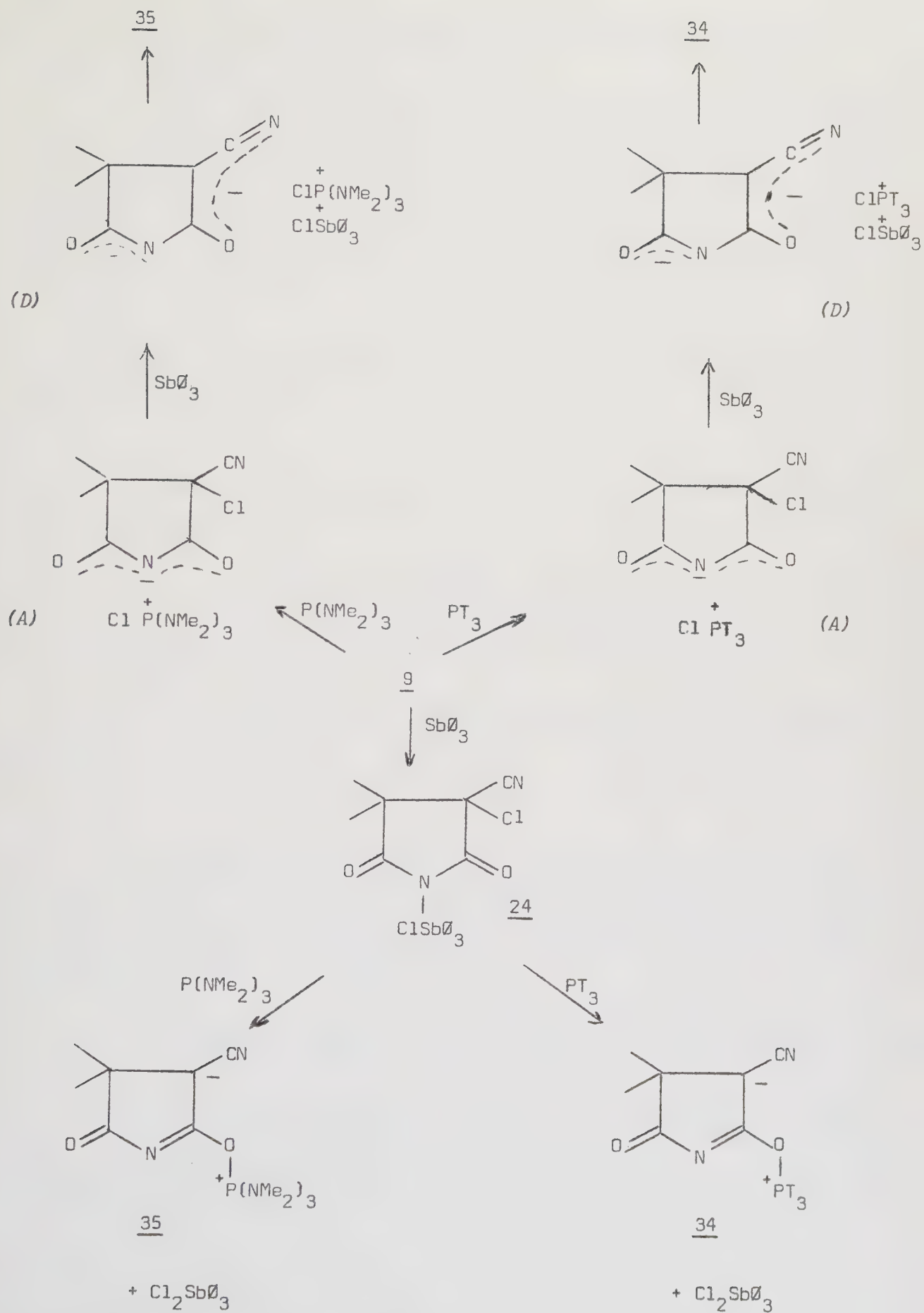


Schéma 9

On explique de la même façon la formation de la bétaine 35 par additionssuccessives de SbO_3 puis de $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$.

En traitant l'imide 9 par PT_3 puis par SbO_3 on devrait logiquement obtenir la paire d'ions de type D qui se réarrangerait par attaque de l'oxygène sur le cation ClSbO_3^+ , plus réactif que ClPT_3^+ ; on obtiendrait ainsi la bétaine 30, éventuellement transposée par Cl_2PT_3 . Or, c'est la bétaine 34 qui est obtenue (schéma 9). Ce résultat inattendu peut être comparé au réarrangement de la paire d'ions D avec les cations ClAsO_3^+ et ClSbO_3^+ (schéma 8).

Une réaction identique est observée en traitant 9 par $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ puis SbO_3 . La bétaine 35 est alors isolée.

La présence de la paire d'ions D est ici confirmée par les réactions suivantes :

L'imide 9 traité successivement par $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ puis par PO_3 , conduit à la bétaine 22 (schéma 10) ; celle-ci est encore obtenue si l'on inverse l'ordre d'addition.

La paire d'ions D est donc l'intermédiaire commun à ces deux réactions.

On remarque d'autre part, que le réarrangement de la paire d'ions de type A n'a pas lieu à froid lorsque le cation est $\text{ClP}^+(\text{NMe}_2)_3$, contrairement à la paire d'ions RO^- , $\text{ClP}^+(\text{NMe}_2)_3$ qui donne le chlorure de trisdiméthylamino-alcoyloxyphosphonium à -70° (45).



Mais il faut admettre que $\text{ClP}^+(\text{NMe}_2)_3$ est plus réactif que ClPO_3^+ vis à vis de D. La bétaine 35, rapidement formée, est ensuite transposée en 22 par Cl_2PO_3 (schéma 10). On explique de la même façon la formation de la

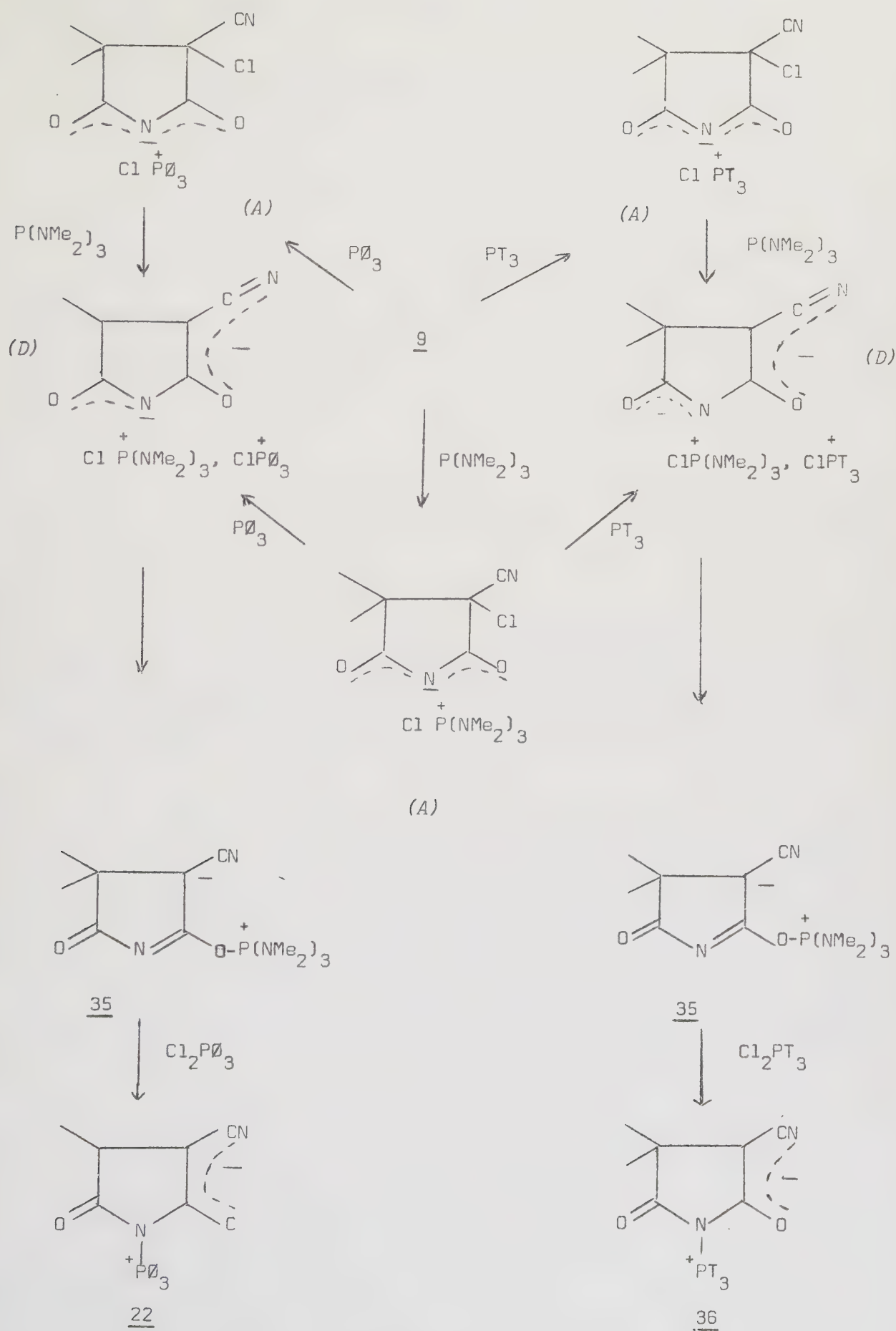
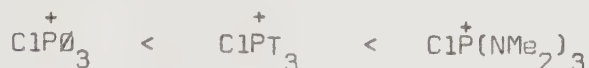


Schéma 10

bétaïne 36 en traitant l'imide 9 par $P(NMe_2)_3$ et PT_3 , quel que soit l'ordre d'addition.

La réactivité des cations $Cl\overset{+}{P}R_3$ augmente donc selon la séquence:



Lorsque la paire d'ions D comporte un cation $ClSb\overset{+}{\emptyset}_3$ et un cation $Cl\overset{+}{M}$ ($M = P\emptyset_3, PT_3, P(NMe_2)_3$ ou $As\emptyset_3$), quel mécanisme peut-on envisager lors du réarrangement ? Les possibilités d'évolution de D qui peuvent rendre compte des résultats obtenus sont résumées dans le schéma 11. Nous admettons que D est en équilibre avec la paire d'ions E et la bétaïne 30.

La voie (a) est rapide si MCl_2 peut transposer la bétaïne 30 en bétaïne de type I ; c'est le cas lorsque $M = P\emptyset_3$. Seule la voie (a) est alors observée.

La voie (b) est lente par rapport à (c) mais elle est irréversible. Les équilibres sont, dans ce cas, déplacés vers la formation d'une bétaïne de type II avec élimination de $\emptyset_3SbCl_2$. Cette évolution est effectivement constatée dans les cas où $M = As\emptyset_3, PT_3, P(NMe_2)_3$.

Dans ces conditions, la voie (a) n'existe pas, les composés $Cl_2As\emptyset_3$, Cl_2PT_3 et $Cl_2P(NMe_2)_3$ étant incapables de transposer rapidement une bétaïne de type II en bétaïne de type I. Ceci a été vérifié avec $Cl_2As\emptyset_3$ et Cl_2PT_3 : lorsqu'ils sont portés à ébullition dans le benzène en présence de la bétaïne 26 celle-ci est intégralement récupérée, après 5 mn de chauffage (temps suffisant pour transposer la bétaïne 26 en bétaïne 22). Nous avons vu cependant, que Cl_2PT_3 devait transposer la bétaïne 35 mais cette réaction serait lente (schéma 10).

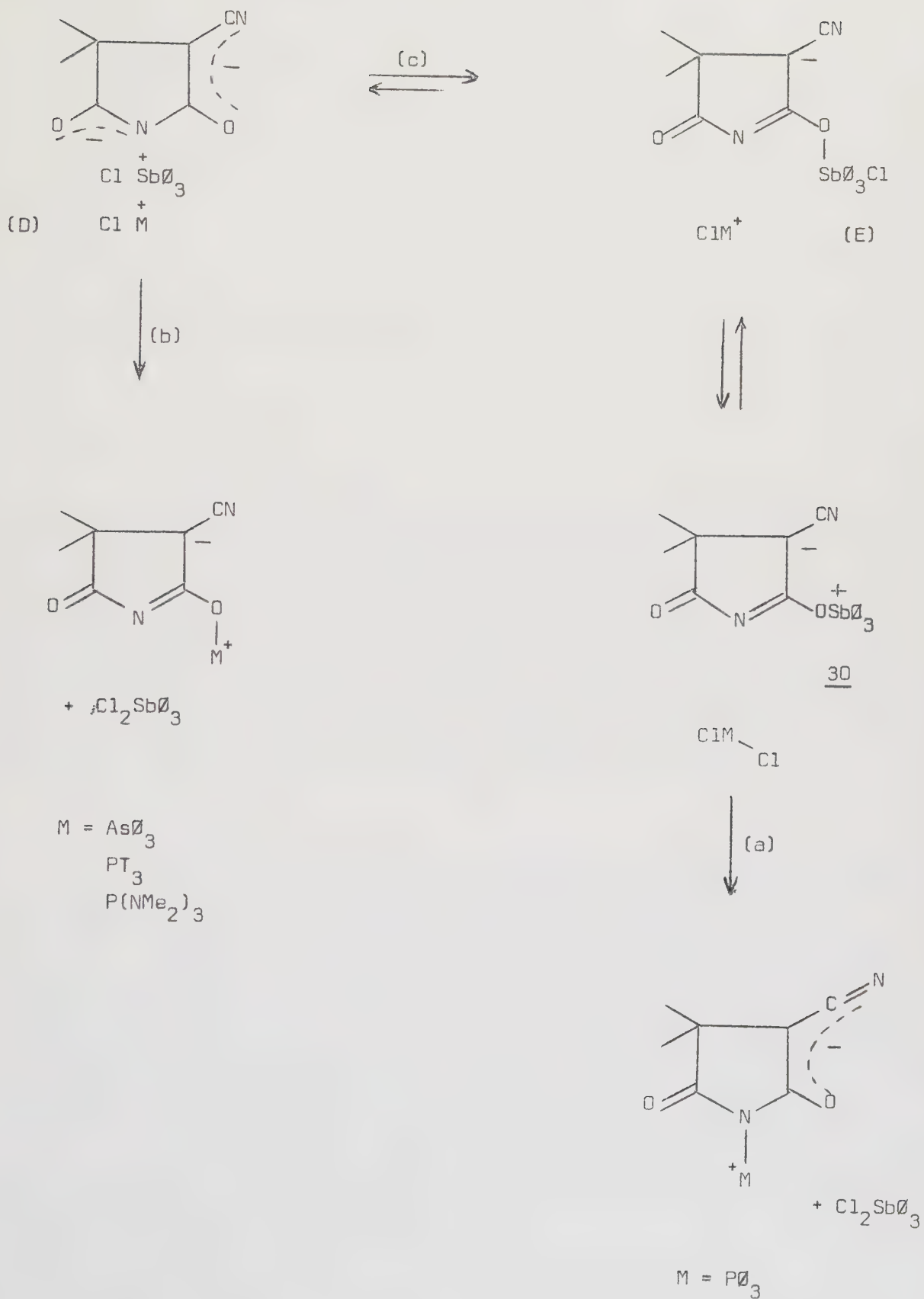


Schéma 11

6°) ACTION DU PHOSPHITE DE TRIPHENYLE SUR LES IMIDES 9. ---

$P(O\emptyset)_3$ réagit sur l'imide 9 pour donner le dérivé chloré 37 et la bétaine 38 (schéma 12). Les règles générales énoncées précédemment expliquent bien les résultats observés ici. $P(O\emptyset)_3$ attaque en premier lieu l'atome de chlore fixé sur l'azote et la paire d'ions de type A obtenue peut donner la paire d'ions D par action d'une seconde mole de $P(O\emptyset)_3$ (comme avec $P\emptyset_3$). Mais elle peut aussi se réarranger rapidement, à froid, en sel de quasiphosphonium 39. Ces deux réactions ayant, dans le cas présent, des vitesses assez voisines pour entrer en compétition (ce qui n'était pas observé avec $P\emptyset_3$).

La paire d'ions D évolue, comme dans le cas de $P\emptyset_3$, pour donner une bétaine de type II transformée en 38 par $Cl_2 P(O\emptyset)_3$.

De même, $P(O\emptyset)_3$ attaque l'oxygène du carbonyle du sel 39 pour conduire au composé 40, analogue à 29. Dans le cas de $P\emptyset_3$, la réaction est bloquée à ce stade. Par contre, dans le cas présent, l'ion chlorure déplace le phosphate de phényle, pour donner 41 qui en présence d'eau conduit à la Δ_2 pyrrolinone 37. Des substitutions analogues ont déjà été observées (37).

On remarque que, contrairement à $Cl\overset{+}{P}(O\emptyset)_3$, $Cl\overset{+}{P}(NMe_2)_3$ ne réagit pas à froid sur l'anion de type (A), mais par contre, il réagit plus rapidement que $Cl\overset{+}{P}\emptyset_3$ sur l'anion de type (D).

Le diphenylphosphinite de phényle $\text{O}_2\text{P}(\text{O})\text{O}$ se comporte, vis à vis de l'imide 9, comme $\text{P}(\text{O})_3$ mais la substitution nucléophile de $\text{O}_2\text{P}(\text{O})\text{O}$ par l'ion chlorure n'a pas été observée : on isole la bétaine 42 (18 %) et le sel de quasiphosphonium 43 (82 %). Avec le phénylphosphonite de phényle, le sel de quasiphosphonium 44 est le seul produit de la réaction (schéma 13).

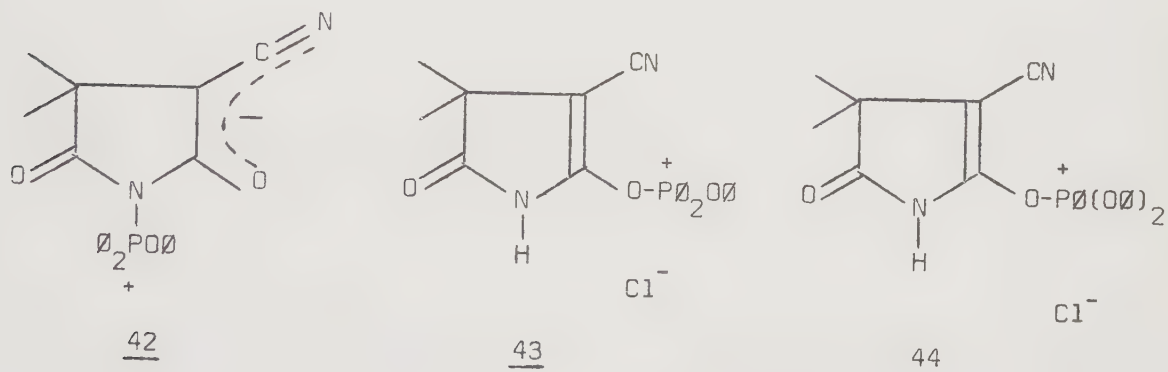


Schéma 13

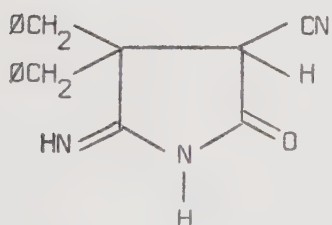
7°) ACTION DE LA TRIPHENYLBISMUTHINE SUR LES IMIDES 9.

Il n'a pas été possible d'isoler un produit pur en faisant réagir 2 moles de BiI_3 sur une mole d'imide 9. On peut seulement affirmer que 9 est détruit.

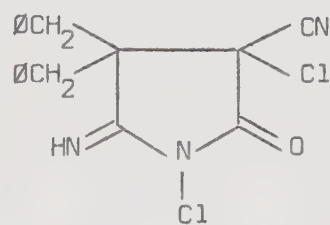
Si l'on traite une mole d'imide 9 par BiI_3 puis par PO_3 , on isole un mélange des bétaines 22 (60 %) et 26 (40 %). BiI_3 attaque donc l'atome de chlore fixé sur l'azote. Par contre, il n'attaque pas l'atome de chlore fixé en α du groupe nitrile. En effet, en mettant en présence une mole d'imide 9 et une mole de SbI_3 , puis en ajoutant BiI_3 , on obtient après hydrolyse l'imide monochloré 20, et BiI_3 est récupéré.

8°) REDUCTION, PAR $P\emptyset_3$ et $Sb\emptyset_3$, DE L'IMINOPYRROLIDINONE DICHLORÉE 46.

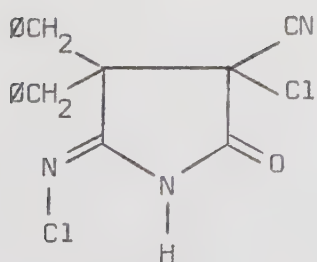
Nous avons préparé une iminopyrrolidinone dichlorée en traitant 45 par $NaOCl$. Sa structure 46 est établie sur la base des propriétés spectroscopiques. En particulier, la présence d'une bande $\nu_{C=O}$ à 1773 cm^{-1} (la bande $\nu_{C=O}$ de 45 est à 1717 cm^{-1}) permet d'éliminer les structures 53 et 54 dans lesquelles $\nu_{C=O}$ serait probablement située à une fréquence plus basse.



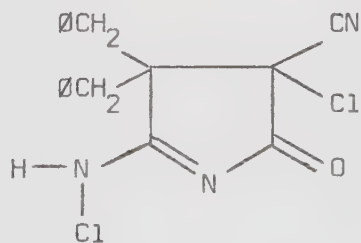
45



46



53



54

Par action de $P(OMe)_3$, 46 est transformé en phosphate 47. Avec deux moles de $P\emptyset_3$, pour une mole de 46, on isole l'iminophosphorane 48.

En utilisant successivement $P\emptyset_3$ et $Sb\emptyset_3$, on isole l'iminophosphorane 49. Les réactions qui conduisent à ces composés sont résumées dans le schéma 14. On admet dans ce schéma que $P\emptyset_3$ transforme rapidement 46 en sel de quasiphosphonium 50 qui réagit ensuite avec $Sb\emptyset_3$ ou $P\emptyset_3$ pour donner respectivement les sels 51 et 52. Dans 51, Cl^- attaque l'atome d'antimoine, et $Cl_2Sb\emptyset_3$ est éliminé. Dans 52, Cl^- déplace l'oxyde de phosphine. Cette réaction est bien connue lorsque $OP(\emptyset\emptyset)_3$ est éliminé. Il est probable que $\emptyset_3PO$ joue ensuite le rôle de base pour fixer HCl et libérer le phosphorane 48.

Bien que les mécanismes du schéma 14 ne soient pas définitivement établis, nous avons montré que les réactions observées avec les imides peuvent être étendues à de nouvelles structures.

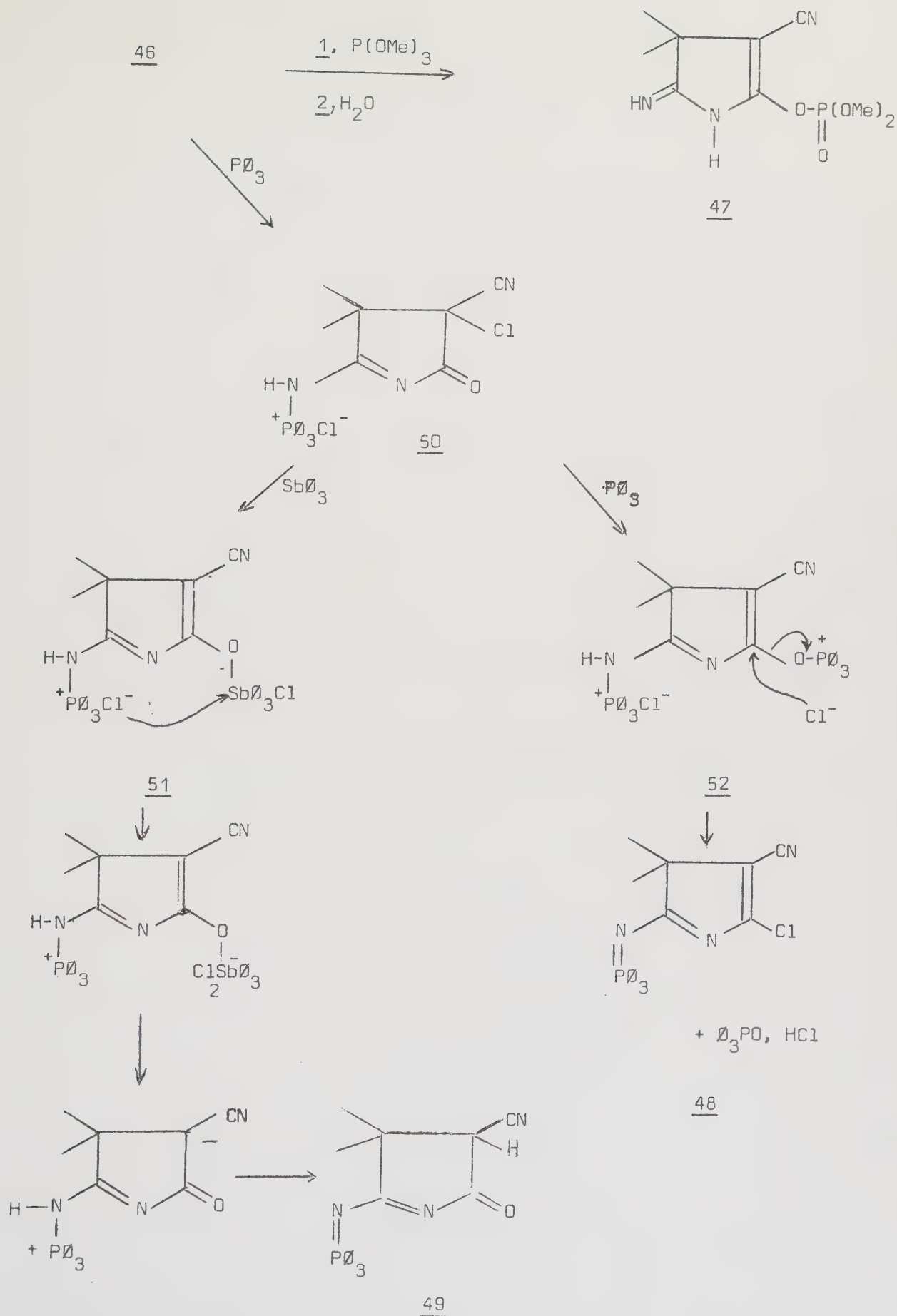


Schéma 14

PARTIE EXPERIMENTALE

Les conventions utilisées sont identiques à celles données dans la première partie.

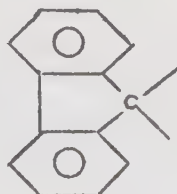
Les spectres de masses sont enregistrés avec un spectromètre VARIAN MAT 311.

Les produits étudiés dans cette seconde partie sont classés de la façon suivante :

a : R = Ø-CH_2

b : R = Ø

c : R, R =



1°) SYNTHESE DES COMPOSES DICHLORES 9 et 46.

.

Le mode opératoire déjà proposé pour la préparation de 9 ⁽⁴¹⁾ a été modifié comme suit :

On dissout rapidement, à température ambiante, 10^{-2} mole d'imide 21 obtenu selon (42) dans 240 cm³ d'une solution de NaOCl 0,22 N. On filtre et on ajoute, sous très forte agitation magnétique, HCl 4N, jusqu'à pH acide. 9 précipite. Il est recristallisé dans un mélange éther-éther de pétrole. 46 est préparé de la même façon à partir de l'iminopyrrolidinone 45.

9a, F = 128°C ; Rdt = 60 %.

IR : $\nu_{C=O}$ = 1807 (f), 1745 (F).

9b, F = 106,5°C ; Rdt = 60 %.

IR : $\nu_{C=O}$ = 1811 (f), 1753 (F).

49, F = 191°C ; Rdt = 50-60 %.

IR : $\nu_{C=O}$ = 1771 (F), $\nu_{C=N}$ = 1658 (F).

Analyse :	Calc. %	C 61,20	H 4,03	N 11,20
	Tr. %	61,05	4,14	10,96

2°) PHOSPHORAMIDES 18 ET 19.

On mélange 3.10^{-3} mole ou 6.10^{-3} mole de $P(OMe)_3$ à 3.10^{-3} mole de 9, dans le benzène anhydre et sous atmosphère d'azote sec. Après 15 mn, la solution est évaporée sous vide et l'huile obtenue reprise à l'éther. Par addition d'éther de pétrole, 18 ou 19 précipite.

18a, F = 152°C. Rdt quantitatif.

Analyse :	Calc. %	C 54,48	H 3,82	N 6,68
	Tr. %	55,31	4,40	6,71

IR : $\nu_{C=O}$ = 1802 (f), 1739 (F).

RMN : δ_{CH_2} = 3,18(q) et 3,49 (q).

δ_{OCH_3} = 3,73(d) et 3,77 (d.)

19a, Rdt quantitatif.

Analyse :	Calc. %	C 53,07	H 5,06	N 5,38
	Tr. %	53,01	5,16	5,00

IR : ν_{CN} = 2220 (F), $\nu_{C=O}$ = 1732 (F), $\nu_{C=C}$ = 1645 (F).

RMN : δ_{CH_2} = 3,37(q) et 3,83 (q.)

3°) SYNTHÈSE DES BÉTAÏNES

a) A partir de $\text{Br}_2\text{P}\phi_3$

On ajoute lentement et sous une bonne agitation, sous atmosphère d'azote sec, $3 \cdot 10^{-3}$ mole de brome à $3 \cdot 10^{-3}$ mole de $\text{P}\phi_3$, en solution dans 20 cm^3 de benzène anhydre. $\text{Br}_2\text{P}\phi_3$ précipite. On additionne ensuite $3 \cdot 10^{-3}$ mole d'imide 21 dissout dans 20 cm^3 de C_6H_6 puis $6 \cdot 10^{-3}$ mole de NEt_3 dans 10 cm^3 de ce même solvant. On porte à reflux pendant 2h. On obtient une solution jaune et un précipité blanc abondant, mélange de 26 et de Br^- , HNEt_3 . Ce précipité est repris par l'eau afin d'éliminer le sel d'ammonium. La bétaine est recristallisée dans le méthanol.

Le mode opératoire est identique si l'on utilise $6 \cdot 10^{-3}$ mole de $\text{Br}_2\text{P}\phi_3$, mais on isole alors la bétaine 22, soluble à chaud dans le benzène, après élimination du sel d'ammonium et évaporation du solvant.

b) A partir de YR_3



L'addition des différents réactifs YR_3 est effectuée selon l'ordre décrit dans la partie théorique. Dans tous les cas, le mode opératoire est le suivant:

Bétaïne de type I

A 20 cm³ d'une solution de $3 \cdot 10^{-3}$ mole de 9 dans le benzène anhydre, on ajoute sous atmosphère d'azote sec, $3 \cdot 10^{-3}$ mole de l'un des réactifs YR_3 . Après 5 mn, $3 \cdot 10^{-3}$ mole de YR_3 sont de nouveau ajoutées (Le second équivalent de YR_3 peut être de même nature que le premier ou différent de celui-ci). Lorsque $Y = P$, ou As , on observe l'apparition d'un abondant précipité blanc. Dans tous les cas, la solution prend une teinte variant du jaune au rouge. On porte ensuite quelques minutes à ébullition. On obtient une solution jaune d'or ou orangée. Après évaporation sous vide du solvant, le précipité obtenu est repris par un peu de benzène froid. La bêtaïne de type I, insoluble dans ces conditions est essorée et recristallisée dans le benzène ou le méthanol.

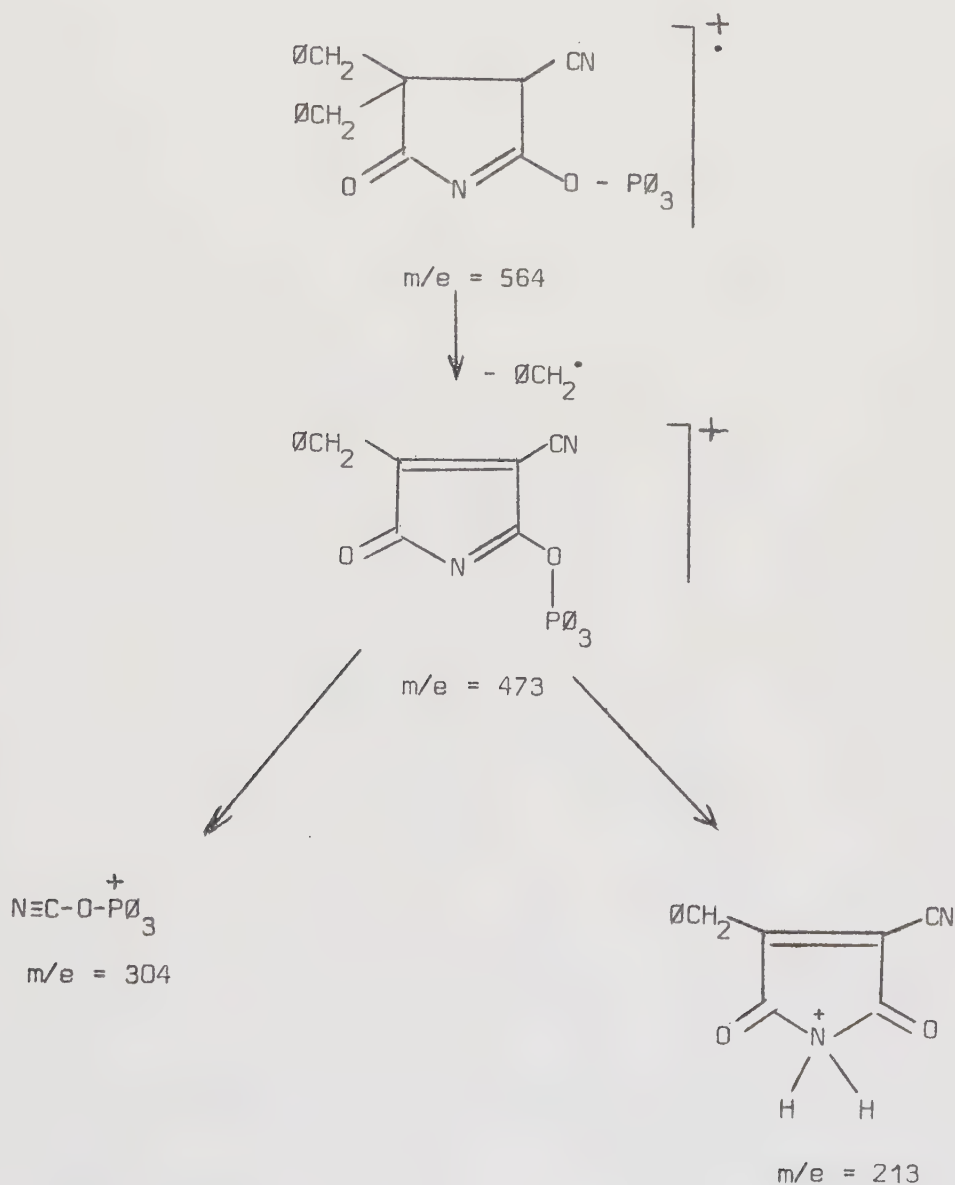
Bétaïne de type II

Le mode opératoire est strictement identique au précédent mais après ébullition, la bêtaïne insoluble à chaud dans le benzène est essorée, et recristallisée dans le méthanol.

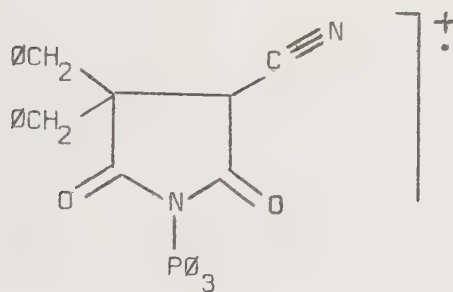
Les caractéristiques physiques de ces bêtaïnes sont données dans les tableaux I et II.

Spectre de masse de 26a

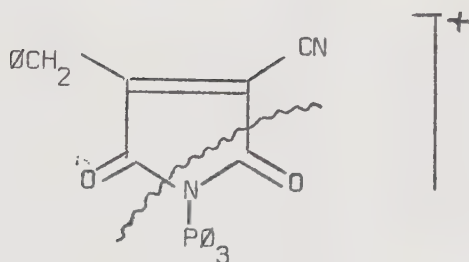
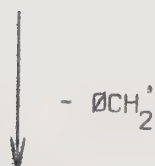
Ce spectre diffère du spectre de l'isomère 22a surtout par l'apparition d'un pic assez intense à $m/e = 520$ (ce pic est absent dans le spectre de 22a) et d'un pic à $m/e = 213$ (départ de $OP\emptyset_3$ dans ce dernier cas).



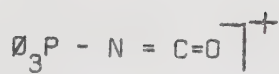
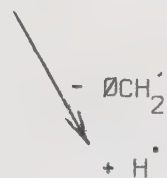
Spectre de masse de 22a



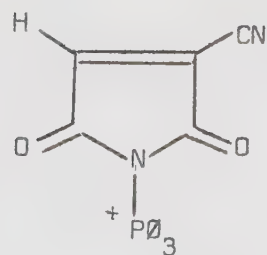
$m/e = 564$



$m/e = 473$



$m/e = 304$



$m/e = 383$

TABLEAU I

Caractéristiques des bétaines de type I.

Composé	F(°C)	Rdt %	C%		H %		N %		IR (cm ⁻¹)		RMN (ppm)	
			Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	C≡N(F)	C=O(F)	C=C(F)	δ _{CH₂} (q)
<u>22a</u>	236	90	78,72	78,68	5,14	5,14	4,96	4,60	2175	1800	1626	3,09
<u>22b</u>	238	70	78,35	78,11	4,66	5,30	5,22	4,78	2178	1802	1631	-
<u>22c</u>	250	60	78,65	78,38	4,31	4,26	5,24	5,09	2193	1797	1612	-
<u>32b</u> *	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<u>32q</u> *	130	-	64,20	64,36	4,33	4,63	4,05	4,52	2177	1733	1614	-
<u>38b</u>	211,5	faible	71,91	71,87	4,28	4,38	4,79	4,46	2199	1799	1650	-
<u>38a</u>	218	faible	72,54	71,17	4,73	4,80	4,57	4,53	2198	1796	1644	3,05

* Cristallisées avec $\phi_3\text{SbCl}_2$

TABLEAU II

Caractéristiques des bêtaïnes de type II

Composé	F(°C)	Rdt %	C %		H %		N %		IR (cm ⁻¹) C=O(m)	C≡N(F)	C=N(F)	RMN (ppm)	
			Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.				δ _{CH₂}	δ _{CH₃}
<u>26a</u> *	269	quant.	76,51	76,53	5,53	5,55	5,38	4,60	1737	2154	1676	3,07 (s)	
<u>26c</u>	254	70	78,65	78,45	4,31	4,51	5,24	5,10	1757	2174	1675	-	
<u>33b</u>	241	quant.	72,41	72,54	4,31	4,16	4,82	4,86	1728	2156	1648	-	
<u>33a</u>	221	quant.	73,02	72,51	4,76	4,74	4,65	4,44	1719	2153	1658	3,11 (s)	
<u>34a</u>	238	95	79,20	78,95	5,77	5,74	4,62	4,48	1730	2160	1684	3,03(s)	3,38(s)
<u>35a</u>	230	90	-	-	-	-	-	-	1729	2155	1685	3,03(d)	2,19(d)

* Cristallisé avec une molécule de MeOH.

4°) ACYLIMINOPHOSPHORANE 23.

2.10^{-3} mole de bétaine 22 sont mis en suspension, sous courant d'azote sec, dans 30 cm^3 de méthanol anhydre. On ajoute un excès de sodium (3.10^{-3} atome-gramme) lorsque tout le méthylate est formé, on porte quelques minutes à ébullition ; la bétaine se dissout. Le mélange est refroidi et neutralisé par 1 cm^3 d'HCl 4N dans 50 cm^3 d'eau. Une partie du phosphorane 23, peu soluble dans l'eau, précipite.

Il est essoré et la phase aqueuse est extraite à l'éther. Après avoir été séchée, la solution étherée est évaporée et l'autre fraction de 23 précipite. Il est recristallisé dans le méthanol.

23a, F = 178°C ; Rdt = 85 %.

Analyse :	Calc. %	C 76,51	H 5,53	N 4,69
	Tr. %	76,50	5,46	4,55

IR : ν_{CN} = 2220 (f) ; $\nu_{\text{C=O}}$ = 1615 (F) ; $\nu_{\text{C=O}}$ (ester) = 1727 (F).

RMN : $\delta_{\text{(CH)}}$ = 4,11 (s) ; $\delta_{\text{(CH}_3\text{)}}$ = 3,43 (s) ; $\delta_{\text{(CH}_2\text{)}}$ = 3,35 (q)
et 3,12 (d).

5°) IMIDE 25

On ajoute un excès de $\text{ClCH}_2\text{OCH}_3$ à $2 \cdot 10^{-3}$ mole de bétaine de type I ou II, mises en suspension dans le benzène anhydre, sous courant d'azote sec. Si la bétaine est de type II, la réaction est instantanée et totale à température ambiante et la bétaine insoluble dans le benzène disparaît pour donner une solution limpide. Par contre, si la bétaine utilisée est de type I, il est nécessaire de porter 45h à l'ébullition pour obtenir 50 % de produit alcoylé.

La solution benzénique est évaporée et l'huile obtenue reprise par l'éther. On élimine l'insoluble formé en majeure partie de bétaine non transformée et d'un peu d'imide. Dans la solution étherée 25 précipite lentement, on le recristallise dans le n.hexane. 25 est obtenu associé avec O_3PO .

25a, F = 114,5°C

Analyse : $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{OCl}$	Calc. %	C 74,76	H 5,59	N 4,47
+ O_3PO .	Tr. %	75,58	5,36	4,52

IR : ν_{CN} = 2245 (f) ; $\nu_{\text{C=O}}$ = 1771 (f) et 1713 (F).

RMN : $\delta_{\{\text{CH}_2\}}$ = 3,11 (q) et 3,16 (s) ; $\delta_{\{\text{OCH}_2\}}$ = 3,73 (s) ;
 $\delta_{\{\text{OCH}_3\}}$ = 3,16 (s).

6°) HYDROLYSE DES BETAINES

On porte à ébullition un mélange de $2 \cdot 10^{-3}$ mole de bétaine de type I ou II et de 1 cm^3 d'HCl HN dans 30 cm^3 d'acétone. L'hydrolyse totale de la bétaine nécessite 12h si celle-ci est de type I et 2h si la bétaine est de type II.

La solution est refroidie et on ajoute 50 cm^3 d'eau. L'imide 21 précipite.

7°) PHOSPHORANES 46 ET 49, PHOSPHATE 47

a) Phosphate 47.

On mélange $3 \cdot 10^{-3}$ mole de 46 et $6 \cdot 10^{-3}$ mole de $P(OCH_3)_3$, sous atmosphère d'azote sec, dans le benzène anhydre à 5°C. Une coloration jaune apparait. On laisse 10 mn à température ambiante puis on évapore le solvant. L'huile obtenue est reprise par de l'éther ordinaire. L'addition d'éther de pétrole entraîne la précipitation du phosphate 47. On le recristallise dans MeOH anhydre.

47, F = 167,5 °C ; Rdt = 85 %.

Analyse :	Calc. %	C 61,31	H 5,35	N 10,21
	Tr. %	60,91	5,21	10,14

IR : $\nu_{CN} = 2185$ (F) ; $\nu_{C=O} = 1672$ (F) ; $\nu_{C=C} = 1600$ (F).

b) Phosphorane 48.

On porte à ébullition pendant 6h, sous atmosphère d'azote sec, un mélange de $3 \cdot 10^{-3}$ mole de 46 et de $6 \cdot 10^{-3}$ mole de $P\emptyset_3$, dans le benzène anhydre. On obtient une solution fluorescente verdâtre que l'on évapore

partiellement : 48 précipite. On le recristallise dans l'éthanol absolu. 48 est un composé coloré, se présentant sous forme de cristaux orangés.

48, F = 216°C. Rdt = 96 %.

Analyse :	Calc. %	C 78,24	H 5,30	N 6,36	P 4,70	Cl 5,38
	Tr. %	78,00	5,23	6,46	4,86	5,33

IR : ν_{CN} = 2188 (F) ; $\nu_{\text{C=C}}$ = 1553 (m) ; $\nu_{\text{C=N}}$ = 1510 (F).

RMN : les benzyles sont équivalents.

c) *Phosphorane* 49.

Dans le benzène anhydre et sous courant d'azote sec, on ajoute à $3 \cdot 10^{-3}$ mole de 46, $3 \cdot 10^{-3}$ mole de PO_3 et, après 5 mn, $3 \cdot 10^{-3}$ mole de SbO_3 . On porte une demie-heure à reflux. La solution devient jaune d'or. On évapore le solvant et on reprend la pâte orange obtenue par de l'éther ordinaire. Après addition d'un peu de benzène et refroidissement, 49 précipite. Il est recristallisé dans un mélange 50 % éther, 50 % benzène.

49, F = 204,5 °C ; Rdt = 92 %.

Analyse :	Calc. %	C 78,86	H 5,33	N 7,46
	Tr. %	78,89	5,38	7,33

IR : ν_{CN} = 2236 (f) ; $\nu_{\text{C=O}}$ = 1712 (m).

8°) SYNTHÈSE DE 37.

On dissout 3.10^{-3} mole de 9 dans le benzène anhydre et sous courant d'azote sec. On ajoute ensuite 6.10^{-3} mole de $P(O\emptyset)_3$. Le milieu se colore légèrement en jaune. On laisse 10 mn à température ambiante puis on évapore le solvant. L'huile obtenue est reprise par très peu de benzène ordinaire. Par addition de trois fois la quantité d'éther de pétrole, 38 cristallise lentement sous forme de fines aiguilles blanches. Dans le filtrat de 37, il y a formation d'un fin précipité de bétaine 38, mais en faible quantité. 37 est recristallisé dans CCl_4 , la bétaine 38 dans le minimum de cyclohexane.

37, F = $218^{\circ}C$; Rdt = 70 % (60 % de 42, 10 % de 45).

Analyse :	Calc. %	C 70,69	H 4,65	N 8,68
	Tr. %	70,43	4,61	8,56

IR : $\nu_{CN} = 2210$ (F) ; $\nu_{C=O} = 1732, 1690$ (F) ; $\nu_{C\equiv C} = 1619$ (F).

RMN : $\delta_{(CH_2)} = 3,02$ (q) et 3,08 (q).

9°) SELS DE PHOSPHONIUM 43 ET 44.

On ajoute 6.10^{-3} mole de $\text{OP}(\text{O})_2$ à 3.10^{-3} mole de 9 dans le benzène anhydre. La réaction est menée sous courant d'azote sec. La solution devient rouge vif à la fin de l'addition de $\text{OP}(\text{O})_2$, mais la couleur passe au jaune pâle au bout de 10 mn à température ambiante.

La solution est évaporée sous vide et l'huile obtenue reprise par l'éther ordinaire. L'addition d'éther de pétrole provoque la précipitation de 44 qui est recristallisé dans le cyclohexane.

44, F = 119°C ; Rdt quantitatif.

Analyse :	Calc. %	C 70,19	H 4,74	N 4,42
	Tr. %	70,18	4,80	4,43

IR : ν_{CN} = 2204 (F) ; $\nu_{\text{C=O}}$ = 1730 (F) ; $\nu_{\text{C=C}}$ = 1609 (F).

RMN : $\delta_{(\text{CH}_2)}$ = 3,16 (q) ; δ_{NH} = 8,94 (s).

Le sel 43 est obtenu selon un mode opératoire analogue au précédent par action de O_2POO sur l'imide 9. La bétaine est obtenue dans le filtrat de 43, sous forme d'une huile jaune qui cristallise au réfrigérateur.

43, F = 134,5°C ; Rdt (82 % de 43, 18 % de 42).

Analyse :	Calc. %	C 72,02	H 4,85	N 4,52
	Tr. %	72,56	5,00	5,51

IR : ν_{CN} = 2204 (F) ; $\nu_{\text{C=O}}$ = 1766 ; $\nu_{\text{C=C}}$ = 1687 (F) ; 1609 (F).

CONCLUSION

En conclusion de ce travail, nous pouvons dégager les résultats essentiels suivants :

Dans une première partie, nous avons montré que l'atome d'halogène des α -nitro α -bromoesters est attaqué par $P\emptyset_3$. Les intermédiaires successivement formés conduisent finalement à des sels de quasiphosphonium. Ces composés originaux sont les produits uniques de la réduction. Certains des intermédiaires proposés ont pu être piégés.

Dans une seconde partie, nous avons établi le mécanisme de l'action de divers composés YR_3 sur les α -cyano α , N-dichloro succinimides. Ces réactions sont complexes. L'atome d'halogène fixé sur l'azote est le premier site attaqué mais la séquence des réactions qui suivent cette étape dépend de la nature de YR_3 et de la température.

En particulier, cette étude nous a permis de mettre en évidence le réarrangement de diverses paires d'ions ainsi que certains aspects de la réactivité des cations $ClYR_3^+$. Les nucléophiles $As\emptyset_3$, $Sb\emptyset_3$ et $Bi\emptyset_3$ ont été comparés à $P\emptyset_3$.

Bien que des questions importantes restent encore à élucider, notamment en ce qui concerne le comportement de $Bi\emptyset_3$, ces résultats constituent un apport intéressant, les cations halophosphonium étant, en particulier, des intermédiaires importants en chimie de synthèse (46).

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - M.F. CHASLE-POMMERET, M. LEDUC, A. FOUCAUD, M. HASSAIRI et E. MARCHAND, Tetrahedron, 29, 1419 (1973).
- 2 - M.F. CHASLE, E. MARCHAND et A. FOUCAUD, Tetrahedron Letters, 963 (1971).
- 3 - R. LEBLANC, E. CORRE, M. SOENEN-SVILARICH, M.F. CHASLE et A. FOUCAUD, Tetrahedron, 28, 4431 (1972).
- 4 - E. CORRE, M.F. CHASLE et A. FOUCAUD, Tetrahedron, 28, 5055 (1972).
- 5 - Résultats non publiés.
- 6 - M. SVILARICH-SOENEN et A. FOUCAUD, Tetrahedron, 28, 5149 (1972).
- 7 - M.F. POMMERET-CHASLE, F. TONNARD, M. HASSAIRI et A. FOUCAUD, Tetrahedron, 29, 4219 (1973).
- 8 - J.I.G. CADOGAN, Quart. Rev., 22, 222 (1968).
- 9 - S. TRIPPETT, B.J. WALKER et H. HOFFMANN, J. Chem. Soc., 7140 (1965).
- 10 - C. SHIN, Y. YONEZAWA et J. YOSHIMURA, Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 3488 (1971) et Tetrahedron Letters, 3995 (1972).
- 11 - C. SHIN, Y. YONEZAWA, K. KATAYAMA et J. YOSHIMURA, Bull. Chem. Soc. Japan 46, 1727 (1973).
- 12 - J.F. ALLEN, J. Amer. Chem. Soc., 79, 3071 (1957).
- 13 - S. TRIPPETT et D.M. WALKER, J. Chem. Soc., 3874 (1959).
- 14 - S. TRIPPETT et D.M. WALKER, J. Chem. Soc., 2976 (1960).
- 15 - A.J. SPEZIALE et L.R. SMITH, J. Amer. Chem. Soc., 84, 1868 (1962).
- 16 - M. OHNO et N. KAWABE, Tetrahedron Letters, 3935 (1966).

- 17 - C.J. DEVLIN et B.J. WALKER, Chem. Comm., 15, 917 (1970).
- 18 - C.J. DEVLIN et B.J. WALKER, J. Chem. Soc. Perkin I, 1428 (1973).
- C.J. DEVLIN et B.J. WALKER, J. Chem. Soc., Perkin I, 453 (1974).
- 19 - C.J. DEVLIN et B.J. WALKER, Tetrahedron Letters, 1593 (1971).
- 20 - N. KORNBLUM, R.K. BLACKWOOD et J.W. POWERS, J. Amer. Chem. Soc., 79, 2507 (1957).
- 21 - J. BURDON et A. RAMIREZ, Tetrahedron, 29, 4195 (1973).
- 22 - M. TIFFENEAU et E. FOURNEAU, Bull. Soc. Chim., 971 (1913).
- E. SCHWENK et D. PAPA, J. Amer. Chem. Soc., 70, 3626 (1948).
- E. TESTA, B.J.R. NICOLAUS, L. MARIANI et G. PAGANI, Helv. Chim. Acta, 46, 766 (1963).
- 23 - Chem. Abst., 63, 8206 (1935) ; Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Ger. 1.188.071 (1965).
- 24 - V.I. MAÏMIND, K.M. ERMOLAEV et M.M. SHEMYAKIN, Zhur. Obshchei Khim, 26, 2313(1956)
- 25 - R.K. BLACKWOOD et N. KORNBLUM, U.S. Patent 2.791.604, 1957 ; Chem. Abst. 13.923 (1957).*
- 26 - H.L. FINKBEINER et G.W. WAGNER, J. Org. Chem., 28, 215 (1963).
- 27 - W.D. EMMONS et J.P. FREEMAN, J. Amer. Chem. Soc., 77, 4391 (1955).
- 28 - A.K. TSOLIS, W.E. Mc EVEN et C.A. VANDERWERF, Tetrahedron Letters, 3217 (1964).
- 29 - E. GAYDOU, G. PEIFFER, A. GUILLEMONAT et J.C. TRAYNARD, Comptes Rendus, 275C, 547 (1972).
- 30 - Y. OGATA et M. YAMASHITA, J. Amer. Chem. Soc., 92, 4670 (1970).
- 31 - Y. OGATA et M. YAMASHITA, Tetrahedron, 27, 3395 (1971).
- 32 - F. RAMIREZ, C.P. SMITH, J.F. PILOT et A.S. GULATI, J. Org. Chem., 33, 3787 (1968).
- 33 - R.F. STOCKEL, Chem. Comm., 1594 (1968).
- 34 - D.M. ROUNDHILL et G. WILKINSON, J. Org. Chem., 35, 3561 (1970).
- 35 - M.I. SHEVCHUK, M.V. KHALATURNIK et A.V. DOMBROVSKII, Zh. Obshch. Khim., 43, 758, (1973).
- 36 - G.O. DOAK, G.G. LONG et L.D. FREEDMAN, J. Organometal. Chem., 4, 82, (1965).
- 37 - M. LEDUC, M.F. CHASLE et A. FOUCAUD, Tetrahedron Letters, 1513 (1970).
- 38 - Résultats non publiés.
- 39 - S. TRIPPETT, J. Chem. Soc., 2333 (1962).
- 40 - O. MITSUNOBU, T. OBATA et T. MUKAIYAMA, J. Org. Chem., 30, 101 (1965).
- 41 - M.F. CHASLE, Thèse de Doctorat d'Etat, Rennes, 32, (1972).
- 42 - A. FOUCAUD et H. PERSON, Bull. Soc. Chim., 995 (1965).

* et N. KORNBLUM et J.W. POWERS, U.S. Patent 2.816.909, 1957 ; Chem. Abst. 11.896 (1958).

- 43 - A.W. JOHNSON, J. Org. Chem., 25, 183 (1960).
- 44 - A.D. BEVERIDGE, G.S. HARVIS et F. INGLIS, J. Chem. Soc. A, 520, (1966).
- 45 - B. CASTRO et C. SELVE, Bull. Soc. Chim., 2296 (1971).
- 46 - J.I.G. CADOGAN et R.K. MACKIE, Chem. Soc. Reviews, 3, 87 (1974) et références citées.

VU :

VU :

Le Président de la thèse

Le Directeur de la thèse

M. KERFANTO

A. FOUCAUD

VU ET PERMIS D'IMPRIMER

VU ET APPROUVE

RENNES, 1e

RENNES, 1e

Le Président de l'Université
de Rennes

Le Directeur de l'U.E.R.

C. CHAMPAUD

J. MEINNEL

